Том VIII. Выпуск 15.

НАУЧНЫЕ ЗАПИСКИ
ПО САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР
проф. И. А. Кухаренко

IMPERIAL BUREAU
22 APR. 1930
OF MYCOLOGY

КИЕВ—1930

ИЗДАНИЕ УКРАИНСКОГО НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ИНСТИТУТА САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

[6(072).(47.711 К).

Том VIII. **Выпуск 15.**

Содержание 15-го выпуска.

Стр.

Акад. К. Воблый.
Синдикат рафинеров в начальный период его существования (до 1895 г.) 503
Инж. К. И. Мусолин.
Графический расчет коэффициента пересыщения сахарных растворов 512
А. Шведов
Из лабораторной практики 513
Инж.-техн. Б. Г. Савинов.
Нормальные элементы при электрометрическом определении значений pH 515
Инж.-техн. Б. Г. Савинов и Е. П. Кошеверова.
Некоторые источники ошибок при определении концентрации водородных ионов в продуктах сахарного производства хингидронным методом 525
H. Ter Meulen, J. Heslinga.
Новые методы органического анализа 543
Библиография 560

До відома авторам.

Не зважаючи на те, що у кожному числі „Н. З.“ нагадується авторам про резюме до статтів, отже й досі надходять до Редакції статті без резюме. Тож попереджаємо, що надалі, як при статті не буде короткого резюме, Редакція повертатиме її авторові.

Резюме може бути на мові: українській, російській, англійській, німецькій, французькій. Воно може бути, залежно від розміру статті — від 20 рядків і до цілої сторінки. Редакція прохає одрізняти „резюме“ від „висновків“. Під *резюме* треба розуміти короткий, стисло переказаний зміст усій статті, а „висновки“, буває, що стосуються тільки до самих досліджень, тож усього змісту статті не віддають.

Резюме треба писати на окремому аркуші, подаючи вгорі назву статті та автора. Те саме треба зазначати й на рисунках, але десь збоку.

Синдикат рафинеров в начальный период его существования (до 1895 г.).

Акад. К. Воблый.

В нашей литературе имеются очень краткие и отрывочные сведения о соглашении рафинеров. Найденные материалы дают возможность осветить более подробно эту страницу истории нашей свеклосахарной промышленности.

Образование синдиката сахарозаводчиков облегчило и обусловило появление соглашения рафинеров. Противоположность интересов рафинеров и песочников, исторически сложившаяся борьба между ними—все это должно было содействовать синдицированию этой отрасли промышленности после того, как возникло объединение песочников.

Осенью и зимой 1890 г. в Киеве состоялось несколько собраний представителей рафинадных и песочно-рафинадных заводов, результатом коих и явилось соглашение рафинеров.

В протоколе собрания этих представителей от 5 ноября 1890 г. так формулированы причины, вызвавшие необходимость соглашения рафинеров [1]). Оповещенное прекращение выдачи премии на сахар, вывозимый на восток, и предстоявшее обложение рафинада налогом в 40 коп. на пуд ухудшило положение рафинадной промышленности. Эти малоблагоприятные перспективы побудили заводчиков собраться для того, чтобы предупредить возможность крупных потрясений не только рафинадной, но и всей свеклосахарной промышленности.

Указанные обстоятельства—в сущности внешние поводы к объединению рафинеров. Скрытые, внутренние причины лежали глубже, наиболее важной из них являлось возникновение синдиката песочников, в противовес которому было выдвинуто образование аналогичного соглашения рафинеров. Это соглашение диктовалось и условиями рынка: рафинадное производство сосредоточивалось на небольшом числе крупных заводов, причем ряд этих заводов принадлежал единоличным владельцам или товариществам.

В этой отрасли работало не более одного—двух десятков предпринимателей, а не несколько сотен, как в свеклосахарном производстве. Небольшой кучке предпринимателей легче сговориться, проще столковаться.

На указанном собрании рафинеры нашли возможным продолжать снабжение восточных рынков сахаром, при условии сокращения чрезмерного предложения внутри страны, каковое могло бы снизить цены до невозможных размеров. Основанием для такого постановления служило то, что вывозные свидетельства на сахар, экспортируемый на восток, согласно договора сахарозаводчиков от 14 апреля 1888 г., должны приниматься в доказательство экспорта наравне с другими.

Для избежания снижения цен собравшиеся согласились в том, чтобы втечение трех периодов до 1 сентября 1893 г. не производить рафинада более того, что в 1889/90 г. Заводы, участвовавшие в соглашении, обязались держать запасы рафинада на 1 сентября каждого года не ниже запасов на 1 сентября 1890 г. Для тех заводов, на которых запасы превышали 23% их годичного производства 1889/90 г., предоставлялось удерживать эти запасы в размере не менее 23% годовой продукции.

Что касается размера запасов на 1 сентября 1890 г., то многие, находя их чрезмерными, считали нужным поставить вопрос о сокращении таковых. Решено было образовать комитет, которому предоставлялось право определить, насколько запасы могли бы быть, не вызывая чрезмерного повышения цен, уменьшены. Если бы сокращение запасов приняло большие размеры, то

[1]) Протокол собрания представителей рафинадных и песочно-рафинадных заводов, состоявшегося в Киеве 5 ноября 1890 г.

в целях установления равновесия, комитету предоставлялось право пропорционального увеличения размеров производства рафинада.

В протоколе вполне откровенно была указана цель соглашения—недопущение снижения цен на рафинад. Средством для этого служило ограничение предложения. Особенностью синдиката рафинеров являлось регулирование внутреннего рынка путем ограничения производства.

Перед нами типичный синдикат с ясно выраженной тенденцией к регулированию производства.

По обсуждении, собравшиеся признали, что запасы сахара-рафинада на рафинадных, песочно-рафинадных заводах и их складах на 1 сентября не должны быть менее 1,8 мил. п. Показателем того, достаточны ли эти запасы или нет, служила разница между ценою сахара-рафинада и сахарного песка; если бы она прочно установилась выше, чем на один рубль на пуд, то это должно служить комитету указанием, что количество рафинада для потребления могло бы оказаться недостаточным, в таком случае комитет обязан был оповещать всех участников о пропорциональном увеличении производства рафинада.

Для расчета разницы принят был такой прием: нормальной ценой сахарного песка считалась средняя цена сделок на наличные деньги на станциях, тяготевших к Киеву, с прибавлением расходов доставки. Для определения нормальной цены рафинада принимались в расчет котировки московской биржи рафинада Т-ва Московского рафинадного завода, Т-ва Киевского рафинадного завода, Торгового дома Харитоненко и Т-ва Харьковского рафинадного завода. Средняя биржевая цена за наличный расчет рафинада этих четырех заводов за вычетом из нее: а) расходов на доставку из Киева, согласно железнодорожных тарифов и б) $7^1/_2$ коп. накладных расходов—признавалась нормальною.

Прежде чем приступить к расширению производства, комитет обязан был уведомить заводчиков о праве их пропорционально снизить запасы до указанных комитетом размеров (не менее 1,8 м. п.). Если бы и после этого разница между ценами сахарного песка и рафинада втечение 2-х месяцев продолжала удерживаться на максимальном уровне одного рубля, в таком случае комитет должен был оповестить об увеличении производства в размерах, какие он находил нужными.

Местом собраний комитета являлся Киев. Комитет мог производить требуемые расходы, на что в виде аванса вносилось по $^1/_{10}$ коп. с пуда выработанного в период 1889/90 г. рафинада.

Комитет располагал дискреционной властью: в случае непредвиденных обстоятельств, угрожавших положению рафинадного производства, он мог большинством $^2/_3$ голосов, не стесняясь пределами цен, во всякое время предложить увеличить производство „даже до неограниченных размеров".

Вступавшие в соглашение рафинеры обязывались доставлять комитету нужные сведения и данные.

Инициаторы решили запросить мнения по выдвинутому проэкту соглашения отсутствовавших производителей рафинада и 8-го декабря вновь собраться в Киеве для обсуждения того—достаточно ли количество одобривших предложения для проведения их в жизнь.

Для проведения в жизнь намеченного плана избрана была редакционная комиссия в составе Блиоха, гр. Бобринского, Л. Бродского, Леве, Терещенко и Хрякова. Ей поручено было изложить происходившие прения в протоколе и разослать его всем рафинадным и песочно- рафинадным заводчикам.

В половине ноября такое приглашение было разослано за подписью Л. Бродского; в этом приглашении сочувствовавшим предлагалось дать свое согласие подписью на приглашении: „одобряю и приеду на общее собрание" (8 декабря) и отослать обратно в Киев на имя Бродского.

В заседании 8 декабря 1890 г. присутствовали представители 13 рафинадных заводов с продукцией 10,7 мил. п. рафинада. Из числа всех рафинадных и песочно-рафинадных заводов с продукцией в 18,3 мил. п. в период 1889/90 г. дали свое согласие участвовать в соглашении заводы, выработавшие 14,3 мил. п. рафинада. Остальная часть производства—4,0 мил. распределялась между заводами, из коих одни еще не успели прислать своих ответов, другие хотели внести существенные изменения в соглашение и, наконец, третьи отказались от участия в нем. Как видим, идея соглашения нашла благодарную почву: втечение необычайно короткого времени инициаторам соглашения удалось объединить подавляющее большинство заводов с продукцией до $^4/_5$ всего производства.

Собравшиеся, не удовлетворяясь таким успешным результатом, решили образовать комиссию в составе Л. Бродского, Леве, Харитоненко и Хрякова. Ей было поручено склонить к соглашению рафинеров, еще не примкнувших к нему.

Какими способами пользовались для привлечения отказавшихся от участия в соглашении, видно из следующего факта: на 7-е декабря 1890 г. отказались от участия заводы Кенига (Петербургский и Тростянецкий). Выработка этих двух заводов в 1889/90 г. не превышала 1.479 тыс. п.; в договор от 21 января 1891 г. они вошли с округленной нормой в 1.600 тыс. пуд. В списке отказавшихся заводов на 7-е декабря значился Тростянецкий Подольской губ. с выработкой 40,6 тыс. п.—в договоре ему определена норма в 75 тыс. п., Уладовский—92 тыс. п., норма 141 тыс. п. Заводы, отказавшиеся от участия в соглашении, по существу торговались за повышение своих норм. После того, как были увеличены их нормы, они вошли в синдикат. Инициаторы хорошо знали своих сотоварищей: системой надбавок к нормам они легко привлекли их на свою сторону. Отказывались от участия в соглашении не по каким-либо принципиальным соображениям, а просто хотели продать свое согласие подороже.

Избранная комиссия должна была заняться учетом производства 1889/90 г. каждого рафинадного и песочно-рафинадного завода и выработкой проэкта договора применительно к началам, изложенным в протоколе от 5 ноября.

На собрании 8 декабря был составлен особый меморандум для комиссии. Согласно его, в видах привлечения всех рафинеров к участию в соглашении, комиссии предложено сделать некоторые отступления в определении норм для тех заводов, которые по уважительным причинам того требовали. Собрание признало, что требование заводов Царства Польского о прибавке к их норме в 2,585,7 тыс. п. еще 200 тыс. п. на 1890/91 г. и по 100 тыс. п. на каждый из последующих двух периодов заслуживало уважения. Собрание также нашло, что для привлечения к соглашению Даниловского рафинадного завода следовало увеличить его норму до 700 тыс. п. на каждый период, так как его производство в 1889/90 г., выразившееся по причине переделки завода всего в 545 тыс. п., продолжалось только втечение $7^1/_2$ месяцев.

Общее собрание находило, что для привлечения к участию заводов, не давших на то согласия или требовавших увеличения своих норм, можно было увеличить норму производства на 500 тыс. п. Если из этого излишка исключить 150 тыс. п. для Даниловского завода, 200 тыс. п. на 1890/91 г. и по 100 тыс. п. на последующие годы для польских заводов, то в распоряжении комиссии оставалось для увеличения норм другим заводам 150 тыс. п. для 1890/91 г. и по 250 тыс. пуд. на последующие два периода.

Политикой прибавок к нормам удалось привлечь к соглашению рафинадные заводы Царства Польского и Даниловский рафинадный завод. В январе (15-го) 1891 г. был подписан договор о соглашении владельцами, арендаторами и администраторами 49 рафинадных и песочно-рафинадных заводов (со включением заводов и Царства Польского).

Инициаторам соглашения рафинеров удалось добиться полной монополии на рафинадном рынке. Это один из редких случаев столь полно проведенной в рамках капиталистического хозяйства монополии.

Каковы же основные начала этого соглашения? Признавая необходимым предотвратить переполнение внутреннего рынка рафинадом, участники договора обязались друг перед другом производить для выпуска на внутренний рынок и вывоза на азиатские рынки рафинад в период 1890/91, 91/92 и 92/93 г.г. на основании особых норм (§ 1). Для каждого завода была установлена норма применительно к количеству, выработанному в 1889/90 г.: для Смелянского завода—731,9 тыс. п., Черкасского—754,3 тыс. п., Киевского—1.140,5 тыс. п., Одесского—2.282,0 тыс. п., Павловского—1.063,4 тыс. п., Харьковского—806,3 тыс. п., Тульского—884,5 тыс. п., Михайловского—611,3 тыс. п., Московского—864,4 тыс. п., Лебединского—770,1 тыс. п., Соболевского—73,5 тыс. п. Чарноминского—87,4 тыс. п., Шепетовского— 157,2 тыс. п., Корюковского—811,3 тыс. п., Генера—650,0 тыс. п., Житынского—378,2 тыс. п., Гниванского—703,2 тыс. п., Даниловского—700,0 тыс. п., для заводов Кенига—Петербургского и Тростянецкого—1.600 тыс. п., Тростянецкого Подольск. губ.—75 тыс. п., Левадского—55 тыс. п., Григоровского—90 тыс. п., Сокольницкого—370 тыс. п., Уладовского—141 тыс. п. Для 24 песочно-рафинадных заводов Ц. П. норма по производству 89/90—2,6 мил. п. увеличена для 1890/91 г. на 200 тыс. п., а для 91/92 и 1892/93 г. по 100 тыс. п. ежегодно. Владельцам нескольких заводов разрешалось переводить норму одного из своих заводов на другие, с тем, чтобы производство всех заводов, принадлежавших одной фирме, не превышало общей суммы (§ 2).

Вопрос о запасах рафинада решен в договоре согласно начал, принятых в протоколе собрания от 5 ноября 1890 г. Для установления равновесия между производством и потреблением рафинада участники признали необходимым избрать из своей среды особый комитет, который бы ведал регулированием предложения и спроса (§ 3). В состав комитета входило 12 лиц—И. Блиох, граф Бобринский, Л. Бродский, Вертгейм, І. Зайцев, Леве, Марк, Рынин, Терещенко, Харитоненко, Хряков и Щениовский. Кворум установлен в семь человек; для решения вопросов об увеличении производства до размеров, необходимых для обеспечения внутреннего потребления и об особом увеличении производства до неограниченных размеров—требовалось принятие квалифицированным большинством $^2/_3$ всех избранных в комитет членов (§ 4).

Для предупреждения чрезмерного повышения цен на рафинад комитет имел право разрешать уменьшение запасов с тем, однако, чтобы оно было допускаемо лишь в одинаковом процентном отношении для каждого участника соглашения и чтобы уменьшение запасов не могло быть ниже 1,8 мил. п. (§ 6).

Комитет, если его решение принято $^2/_3$ всех избранных членов, мог допускать увеличение производства рафинада свыше норм, в одинаковом для всех заводов процентном отношении и только после сокращения запасов до 1,8 мил. п. (§ 7).

Синдикат рафинеров обставил увеличение производства рядом ограничений: прежде всего, предлагалось прибегнуть к сокращению запасов до 1,8 мил. п.; если это средство не помогало, тогда нужно было постановление об увеличении производства, принятое квалифицированным большинством не всех присутствующих членов, но всех избранных. Такими гарантиями обставлялось опасное для рафинеров расширение производства.

Признаком необходимости сокращения запасов или увеличения производства служил известный нам уровень разницы цен на рафинад и песок (§ 8). Способ вычисления этой разницы был принят в договоре в той формулировке, как она выражена в протоколе от 5-го ноября 1890 г. (§ 9). Поражает то, что во внимание принимались только биржевые котировки четырех крупных рафинадных заводов. Это определяло доминирующее значение

указанных заводов в ценообразовании. Политика цен того или другого завода из этой главенствующей группы могла оказывать решающее влияние на постановление комитета рафинеров в столь важных вопросах, как сокращение запасов или увеличение производства. Не говоря уже о том, что стакнувшиеся четыре завода согласной политикой цен могли держать в своих руках комитет рафинеров. Этот пункт договора весьма характерен и для понимания структуры синдиката рафинеров.

Комитету предоставлялось право производить расходы по делопроизводству, делая раскладку израсходованных сумм по количеству выпущенного каждым участником рафинада. В виде аванса вносилось в его распоряжение по $^1/_{10}$ коп. с пуда рафинада, произведенного в 1889/90 г. (§ 11).

На членов комитета возлагалось наблюдение за исполнением договора. Они могли в пределах договора поручать отдельные действия особым поверенным (§ 13).

Для заводов, вступивших в соглашение, последнее становилось обязательным с момента подписания. В случае желания кого-либо из заводчиков, не участвовавших в договоре, вступить в соглашение, комитету в составе не менее $^2/_3$ его предоставлялось право заключать по сему предмету особые соглашения без изменения принятых начал или с изменениями, какие будут признаны возможными или полезными для общего дела (§ 14).

В соглашении 1891 г. не участвовало четыре завода (1 рафинадный и 3 песочно-рафинадных) с выработкой в 1889/90 г.—542,4 тыс. п.; продукция заводов, вошедших в соглашение, достигала 18,6 мил. п.; на долю производства аутсайдеров приходилось не более 3%. Синдикат рафинеров представлял гораздо более монопольную организацию, чем синдикат песочников.

Соглашение рафинеров во многом напоминало соглашение песочников; несомненно, влияние прецедента было огромно. Синдикат рафинеров, как и песочников, был основан на договоре: юридическая форма одинаковая; там управление находилось в руках бюро представителей—здесь комитета; в основу производства в том и другом случае положены нормы выработки; тот и другой синдикат имели местопребывание в Киеве.

Различие между ними лежало в том, что синдикат песочников ставил своей задачей вывоз излишков, синдикат рафинеров—прямое ограничение продукции на уровне 1889/90 г.; там обязательный вывоз прекращался при достижении лимитной цены на песок—здесь таким показателем являлась разница цен на песок и рафинад.

В том и другом договоре проведена идея нормальной цены; но у песочников она выражена в определенном лимите, у рафинеров—в разнице нормальных цен песка и рафинада. Нормальная цена рафинада не устанавливалась наперед, а только определен был принцип ее выведения. Срок действия договора в том и другом случае формулирован тождественно.

Организационное заседание комитета рафинеров состоялось 18 февраля 1891 г., присутствовало девять членов. При обсуждении внутренней организации члены комитета пришли к заключению, что для возможно лучшего исполнения обязанностей, возложенных на комитет, необходимо избрать из его среды двух делопроизводителей, которые, имея постоянное наблюдение за положением Московского и Киевского рынков, равно за соответствием цен на песок и рафинад,—ставили бы в известность всех членов комитета и созывали бы на заседание, в случае если бы положение этих рынков указывало надобность в принятии мер, предусмотренных договором для регулирования предложения рафинада. Делопроизводителями оказались избраны Л. Бродский и В. Леве. Комитет озаботился о том, чтобы в котировку Московской биржи были включены сделки на рафинад заводов Т-ва Московского, Т-ва Киевского, Торгового дома Харитоненко с с-м и Т-ва Харьковского. На должность секретаря комитета был приглашен Шульц-Моро.

В заседании 26 марта 1891 г. Комитет дал разъяснение § 3-го договора о запасах в таком смысле, что этот параграф имел в виду сумму запасов, независимо от того, находились ли они на заводе или на складе, были ли они запроданы или нет.

Комитет постановил, что если в какой-либо из условленных периодов на данном заводе были недоработки до нормы, то запасы этого завода на 1 сентября следующего года за этим периодом—могли быть соответственно сокращены.

В заседании 11 мая 1891 г. комитет поставил вопрос о проверке тех запасов, какие участники договора обязались удерживать. Делопроизводителям поручено было выработать систему проверки, при которой комитет мог бы своевременно и точно знать размер остатков рафинада.

Из доклада комитета общему собранию рафинеров 10-го ноября 1891 г. видно, что сведения об остатках на 1-е сентября 1891 г. были получены путем письменных сношений и не потребовалось специального контроля через особо командированных лиц.

Комитет, ссылаясь в своем докладе на рост остатков, указывал на угнетенное состояние рафинадного рынка, выразившееся в понижении цен и затруднении сбыта. Комитет занялся изысканием мер для улучшения конъюнктуры. В заседаниях 15 и 16 октября обсуждалось положение рафинадного рынка. Застой в потреблении рафинада комитет объяснял тяжелым экономическим положением из-за неурожая. Участники этих заседаний пришли к убеждению, что единственною мерою к улучшению положения рафинадного рынка было бы сокращение производства его для выпуска на внутренний рынок, совместно с вывозом на азиатские рынки до 17,3 мил. п., а без трех не участвовавших в соглашении заводов с продукцией в 350 тыс. пуд.—до 16.950 тыс. п., что было меньше против определенной на 1891/92 г. нормы на 1.544 тыс. п. или всего на 8,35%.

Такое сокращение производственной программы рафинада делало излишним 1.300 п. песка. Имея в виду экстраординарный вывоз песочников в размере 600 тыс. п., комитет признавал необходимым, чтобы рафинеры с своей стороны вывезли песком тоже около 600 тыс. п. или 3,54% исчисленной нормы. Эта мера не встретила сочувствия у рафинеров. Больший интерес представляет протокол общего собрания рафинеров от 10 ноября 1891 г., где присутствовали представители только 10 заводов. Присутствующие признали эти меры целесообразными и выразили готовность применить их к своим заводам при условии, что число заводов, согласных принять эти меры, будет таково, что обеспечит достижение означенной цели. В виду же того, что владельцы заводов Петербургского и Тростянецкого—Кениг и Сокольницкого—Кузнецов и К-о отказались от всякого участия в этом соглашении, что за болезнью Харитоненко его представитель не мог изъявить согласия на новое соглашение в отмену существующего от 15 янв. 1891 г., что за неприбытием в собрание представителя заводов бр. Терещенко не выяснились условия его участия в предложенном соглашении и что, наконец, некоторые заводчики обусловили свое участие основаниями, требовавшими дальнейших переговоров и сношений,—общее собрание поручило Комитету заняться возможным согласованием предложенных условий, с тем, чтобы новому общему собранию можно было прийти к заключению об осуществимости указанных мер. Собрание выразило надежду, что отсутствующие заводчики отнесутся с большим сочувствием к предложенным мерам и согласуют свои условия участия с выработанными комитетом началами. По существу, предложение комитета провалилось. Подъем конъюнктуры на сахарном рынке в 1892 и 1893 г. г. делал ненужными предложенные им меры. Рафинеры отказались их применять. Мало того, потеряло смысл и самое соглашение. Цены шли в гору; не было расчета сдерживать их рост и, естественно, ослабел интерес к соглашению, возникшему для предупреждения падения цен на рафинад.

Как видно из одной записки, соглашение рафинеров было в силе только два периода—1891/92 и 1892/93 г.г., и уже во второй половине периода 1892/93 г. оно было признано нецелесообразным в виду предстоявшего с 1 сент. 1893 г. обложения 40-коп. акцизом всего рафинада, какой к тому времени оказался бы на заводах.

Вследствие расторжения соглашения, производство рафинада достигло в период 1893/94 г. 21,8 мил. п., остатки его у заводчиков на 1 сент. 1894 г. составили $2^1/_4$ мил. п.

Летом 1893 г., когда выявился обильный урожай свеклы, цены будущего песка стали клониться к понижению. Владельцы песочных заводов, за отсутствием покупателей, проявили стремление отдавать свой продукт на переработку; от такого рода сделок не уклонялись и рафинеры. В результате, рафинеры чрезмерно увеличили свое производство,—и на рынке появилось значительное количество рафинада, превышавшее спрос. Это обусловило понижение цен на рафинад. Сбыт сахара-рафинада на внутреннем рынке увеличился с 1890/91 г. по 1893/94 г. с $17^1/_4$ мил. п., до 19,9 мил. п., а производство с 18,6 мил. п. до 21,8 мил. п. К концу 1893/94 г. у рафинеров наметилось увеличение остатков. И вот, опять возродилась мысль о возобновлении соглашения рафинеров на 1894/95, 1895/96, 1896/97 и 1897/98 г.г. с ограничением его продукции в 22 мил. п. Представители рафинеров исчисляли естественный ежегодный рост потребления в 500—600 тыс. п.

В начале 1894 г., во время контрактов, по инициативе Л. Бродского, в Киеве состоялось совещание присутствовавших представителей рафинадных заводов: Одесского, Корюковского, Киевского, Гниванского, Черкасского, Смелянского и Харьковского. Бродский доложил совещанию, что хотя с окончанием 1892/93 г. истек срок соглашения от 15 января 1891 г., сила коего была прекращена еще в первой половине 1892/93 г., теперь, при диаметрально противоположных условиях сахарного рынка, представлялось желательным возобновить общение между рафинерами. Присутствовавшие, разделяя мнение Бродского, высказались в пользу ежемесячных между 20 и 25 числами совещаний рафинеров, „как ради обмена мыслей, так и для взаимного контроля в установлении цен на пунктах сбыта их агентами, и просили Бродского руководить этими совещаниями, озаботиться собиранием и сгруппированием нужных цифровых данных". Таким путем образовался негласный синдикат рафинеров.

Собрание приступило к обсуждению положения рафинадного рынка. В общем в 1892/93 г. производство рафинада увеличилось на 921,4 тыс. п.; это увеличение произошло, главным образом, на рафинадных заводах. Собравшиеся определяли емкость рафинадного рынка в 20 мил. п. Поэтому, если рафинада было бы произведено в 1893/94 г. не свыше 20 мил. п., то весь он свободно мог бы быть размещен на рынке. Значит, уровень цен в значительной степени зависел от рафинеров. Это совещание ясно показывает, что рафинеры не отказались от мысли регулировать рынок, но они избрали для этого другую форму—не соглашения, основанного на договоре, а ежемесячные совещания под руководством крупнейшего рафинера Л. Бродского. Эти совещания, ввиду небольшого числа участников, в сущности для них были более удобны: формально никакого синдиката не было, но фактически цены на рафинад устанавливались на основе монополии.

В совещаниях в конце апреля 1894 г. было установлено, что сбыт рафинада шел бойко, даже при несколько усиливавшемся спросе. Рафинада было продано больше, чем за соответствующий период предшествующего года. Присутствующие с уверенностью утверждали, что некоторые из рафинеров не будут иметь возможности снабдить своих покупателей товаром до поступления нового рафинада. Они правильно расчитали, что с наступлением летних месяцев, в виду предстоявшего с 1 сентября увеличения акциза, торговцы должны были усилить свои запасы. В виду этого, собравшиеся признали

нужным повысить цену рафинада на 15 или на 20 коп. и в этих видах сочли нужным снестись с московскими рафинерами, так как хотели, чтобы повышение было повсеместное и общее. Поэтому с решением вопроса предпочли воздержаться до получения окончательного ответа из Москвы.

Как видим, рафинеры умело использовали повышенную конъюнктуру в виду ожидавшихся усиленных закупок торговцами рафинада накануне введения его обложения. Киевские рафинеры стремились согласовать это повышение цен с москвичами для того, чтобы оно было повсеместным и общим. Совещания рафинеров по существу заменяли синдикат для регулирования рынка без всяких неудобных последствий, связанных с синдицированием.

Рафинеры прекрасно понимали свое монопольное положение и при всяком удобном случае охотно им пользовались.

На совещании рафинеров в октябре 1894 г. Л. Бродский представил обзор конъюнктуры рафинадного рынка, где он приходил к такому выводу: „сбыт сахара, могущего поступить на внутренний рынок, вполне обеспечен, не взирая на увеличение к 1-му сентября 1894 г. запасов у заводчиков и стока у торговцев, почему и рафинерам не представляется никакой надобности продолжать удерживать цену рафинада на нынешнем столь низком уровне, отнюдь не соответствующем правильной оценке песка; напротив, является полная возможность и даже необходимость увеличить цену уже к предстоящему декабрю".

Разумеется, представители рафинадных заводов Киевского, Черкасского, Смелянского, Гниванского, Тульского, Михайловского, Одесского и Корюковского всецело присоединились к соображениям, изложенным в докладе Бродского, и признали необходимым оставить на ноябрь цены без изменения, полагая, что увеличение таковых возможно лишь с декабря.

Присутствующие просили Бродского уведомить остальных рафинеров о решении и просить их сообщить свое мнение во второй половине ноября относительно видов на время после 1-го декабря; в исходе же ноября собраться для совместного обсуждения этих мнений и принятия, на основании их, решений. Рафинеры чутко прислушивались к колебаниям конъюнктуры; послушные указке Бродского, они откликались на всякое улучшение конъюнктуры повышением цен на рафинад.

Бродский, исполняя постановление совещания, обратился с запросами к рафинерам. Интересный ответ дало правление Даниловского рафинадного завода. Директор завода согласился с тем, что весьма желательно прийти к единству действий, но он признавал, что это не всегда удается, именно по следующему обстоятельству: в последнее время вошло в обычай у рафинеров запродавать рафинад перед повышением цен по старым ценам большими партиями. Этот обычай парализует все дело и весьма вредит правильной цене на рафинад. Указанный факт весьма любопытен. Очевидно, рафинеры находили для себя выгодными старые цены до повышения. Не желая идти против повышателей, возглавляемых Бродским, в открытую, они в скрытой форме возражали против предлагаемого повышения цен запродажей сахара-рафинада в большом количестве по старым ценам. Понятие „правильной цены на рафинад"—очевидно обнимало такую цену, какая обеспечивала рафинерам самую высшую прибыль, какую можно было сорвать с потребителя по условиям конъюнктуры.

В ноябре 1894 г. положение рафинадного рынка ухудшилось. Как же реагирует на это ухудшение совещание рафинеров? Присутствовавшие в Киеве 29 ноября 1894 г. представители рафинадных заводов Киевского, Черкасского, Корюковского, Гниванского, Тульского и Михайловского, обсудив положение сахарного рынка, пришли к убеждению, что „не взирая на совокупность неблагоприятных условий для успешности торговли рафинадом, следует воздержаться от понижения цен на рафинад по таким соображениям: „первые месяцы периода 1894/95 г. с избытком были обеспечены теми

запасами рафинада и в особенности песка, которые перешли с прежнего года в виде остатков у заводчиков и скрытого стока у торговцев. Совпавшее с этим поступление нового сахара на внутренний рынок ухудшило его настроение, тем более, что по случаю распутицы замедлился правильный отпуск рафинада в малые пункты его потребления".

Интересные соображения высказали присутствовавшие по вопросу об экспорте. Последний еще не мог оказать должного влияния на рынок, так как распоряжение о нем последовало лишь 5 ноября 1894 г. „Судя, однако, по тому, что вывозу подлежат не только ожидаемые излишки, но и недоимки за прошлый год, и принимая во внимание объявленную представителями сахарозаводчиков решимость прибегнуть к мерам, указанным в договоре на случай невывоза, есть основание полагать, что вывоз излишков сахара теперь будет произведен более правильно и своевременно, а следовательно и положение рынка в ближайшем будущем улучшится". Поэтому, совещание признавало целесообразным удержать цены ноябрьские, вопрос же об изменении их оставить открытым до половины декабря, к какому времени быть может обнаружится влияние экспорта. Присутствовавшие, сознавая настоятельную необходимость в скорейшем улучшении рафинадного рынка, просили Л. Бродского заняться разработкой соответственных мер и сообщить свой проэкт к январю 1895 г.

Когда конъюнктура рафинадного рынка ухудшилась и нужно было идти на пониженные цены, рафинеры всячески сопротивлялись этому и держали цены на стабильном уровне. На улучшение конъюнктуры рафинеры отвечали повсеместным и общим повышением цен, на ухудшение конъюнктуры—стабилизацией цен.

Характеристика деятельности совещаний рафинеров ясно показывает, что мы имели типичный синдикат в целях повышения цен. Доминирующее положение в этом синдикате занимала небольшая хорошо спаянная группа рафинадных заводов, возглавляемая Л. Бродским; по указке ее действовали и остальные рафинеры. Синдиката формально не было, но политика синдикатская проводилась фактически с такой систематичностью и последовательностью, какой мог бы позавидовать любой американский синдикат.

Л. Бродский в синдикате рафинеров играл руководящую роль; он вел наблюдение за конъюнктурой, делал доклады о положении конъюнктуры, и направлял синдикатскую политику соответственно изменениям конъюнктуры.

Противоположность интересов песочников и рафинеров на почве сахарного ценообразования не должна закрывать от нас общности их интересов когда дело шло о завоевании рынка, об установлении на нем монополии. Братски родственные, взаимно-обусловленные отрасли производства выступали в отношении к потребителю объединенным фронтом. Этим и можно объяснить—почему синдикат песочников при оценке конъюнктуры, при своих прогнозах учитывал запасы рафинада, с другой стороны, синдикат рафинеров в своих расчетах исходил из продукции песка, его запасов и принимал добровольное участие в вывозе излишков песка.

Песочники и рафинеры, боровшиеся друг с другом за цену песка, имели одно лицо по отношению к потребителю. Этим и можно объяснить случаи участия рафинадно-свеклосахарных заводов одновременно в том и другом синдикате.

The Syndicate of Refined Sugar Manufacturers in the first Period of Its Existence (till the year 1895).

by K. G. Vobly, Prof.

Summary.

1. The question on the syndicate of refiners has, until now, met with no proper treatment in the Russian literature. The material found in the archives shed some light upon this page of the Russian-Ukrainian beet-sugar industry.

2. The syndicate of refiners organised about the end of 1890 has as purpose not to admit any lowering of prices upon the refined sugar on the home market by means of reduction of offers.

3. The partakers of the syndicate are bound by agreement to produce the refined sugar for the market within the country and for export to the Asiatic markets during the periods of 1890/91, 1891/92 and 1892/93 keeping to the norms fixed by the agreement.

4. The syndicate of refiners enjoyed the privilege of monopoly on the home market regulating 93 p. c. of the refined sugar industry in the country.

5. In the years 1892/93, this contract of refiners, thanks to favourable fluctuation has not been formally renewed. In the place of a syndicate, every month, conferences of refiners were held in Kiev. As object, these conferences had to carry on a mutual control of the fixed prices. At these conferences were discussed different fluctuation of the refined and raw sugar markets, in accordance with which the prices were regulated and fixed.

(Получена редакцией 10 ноября 1929 г.).

Графический расчет коэффициента пересыщения сахарных растворов.

Инж. К. И. Мусолин.

Для легкого и точного подсчета коэффициента пересыщения, причем значение коэффициента насыщения сознательно не принимается в расчет, предлагается номограмма, имеющая два назначения: во-1-х, определение коэффициента пересыщения в разные характерные моменты варки утфеля по 3-м факторам: по температуре утфеля, по доброкачественности и содержанию сухих веществ, и во-2-х, определение содержания сухих веществ увариваемого сиропа, которое должно соответствовать известному коэффициенту пересыщения при данной температуре и при данной доброкачественности сиропа.

Поясним на примерах:

1. Произведем при помощи нашей номограммы подсчет коэффициента пересыщения в момент выпадения кристаллов, если условия варки сиропа будут следующие: температура кипения сиропа—92°, Дб. = 92,5, Бр.—86,1.

В левой части номограммы на вертикальной шкале бриксов находим 86,1 и от найденной точки двигаемся по горизонтали до пересечения с кривыми доброкачественностей, т. е., до линии 92,5, и из точки пересечения поднимаемся вверх по вертикали до горизонтальных линий температурной шкалы—до линии, соответствующей 92°. Новое пересечение на шкале наклонных дает нам величину коэффициента пересыщения = 1,34.

Подсчитывая коэффициент пересыщения по формуле:

$$Кп = \frac{Бр. \times Дб.}{100(100-Бр.).Р} = \frac{92{,}5.86{,}1}{100.4{,}28(100-86{,}1)}$$

(где Р—растворимость сахарозы по Herzfeld'y при данной температуре в вес. частях на 1 ч. воды), получим 1,34.

2. Решим обратную задачу, определим, пользуясь нашей номограммой, величину брикса, соответствующую нужной величине коэффициента пересыщения.

Задаемся, напр., величиной коэффициента пересыщения в момент заводки кристаллов. Допустим, что Кп. = 1,4, Дб. = 92,5, температура = 92°.

В шкале температур (правая часть номограммы) ищем число 92°, передвигаемся по горизонтали до линии коэффициента пересыщения (1,4) и с точки пересечения спукаемся вниз до нового пересечения с кривыми доброкачественностей, т. е., до линии 92,5. Из этой точки пересечения двигаемся: опять по горизонтали и на шкале бриксов находим соответствующее число Бр. = 86,6. Ту же самую величину получим, пользуясь формулой Claassen'a

$$Бр. = 100 - \frac{Дб}{Р.Кп + 0{,}01.Дб} = 100 - \frac{92{,}5}{4{,}28.1{,}4 + 0{,}01.92{,}5} = 86{,}6$$

Graphical Calculation of the Oversaturation Coefficient of the Sugar Solutions.

by K. I. Mussolin, Eng.

Summary.

The author offers a nomograph for an easy and exact calculation of the oversaturation coefficient and the importance of the saturation coefficient is knowingly not taken in account.

This nomograph has two designations:

1) to determine the oversaturation coefficient in different characteristic moments of massecuite boiling upon the three factors: upon the temperature of massecuite, the purity of it and upon the dry substance content; 2) to determine the dry substance content of the boiled sirup, the content of which must correspond with a certain oversaturation coefficient at the given temperature and the given purity of sirup.

(Получена редакцией 16 сентября 1929 г.).

Из лабораторной практики

А. Шведов.

I.

Опытами выяснено, что с пирогалловой кислотой основная уксусно-свинцовая соль (свинцовый уксус) в водном растворе дает хлопьевидный объемистый осадок, очень хорошо адсорбирующий красящие вещества раствора[1]). Сила осветления раствора свинцового уксуса с пирогалловой кислотой равна 84% первоначальной цветности в то время, как сила осветления одного свинцового уксуса — 67%, т. е. равна лишь 80% силы осветления с пирогалловой кислотой. Методика осветления с пирогалловой кислотой такова: к определенному объему (50 к/с.) раствора продукта прибавляют от 1 до 12 капель 30%-ного водного раствора пирогалловой кислоты. Добавляют раствора свинцового уксуса в количестве из расчета: на 1 каплю раствора пирогалловой кислоты 0,2 к/с. раствора свинцового уксуса. Добавляют до метки

[1]) Журнал Сахарной Промышленности за 1928 г., № 12.

(55 кб/с.) дестиллированной водой, взбалтывают, дают отстояться втечение $^1/_2$ минуты, фильтруют и поляризуют. Мути, весьма обычной при работах со свинцовым уксусом, никогда не бывает. Фильтрование, в виду образования более крупного осадка, протекает быстрее с весьма значительным осветляющим эффектом, вследствие чего точность анализа возрастает.

II.

До 1926 г. в лаборатории Корюковского рафзавода дестиллированная вода из холодильника перегонного аппарата поступала самотеком в стоящий на полу небольшой сосуд, по наполнении заменявшийся новым. Вода из него бралась на аналитические работы. Это составляло значительные неудобства.

Мне удалось устранить неудобства водоснабжения простым способом, а именно: на верхней полке лабораторного рабочего стола была установлена стеклянная бутыль, герметически закупоренная пробкой, сквозь которую пропущены 2 стеклянные трубки *а* и *б* вн. 4—5 м/м. Вне бутылки находящиеся части их изогнуты под прямым углом. Эти трубки стеклянной коммуникацией с соединительными каучуками были соединены — одна с трубкой *с*, идущей к воздушной машине, помощью которой достигалось необходимое при фильтровании сахрастворов (при определении $^0/_0{}^0/_0$ инвертного сахара) разрежение [1]); другая — со стеклянной трубкой *а*, опущенной почти до дна большой (3—5 ведер) стеклянной бутыли *Б*, куда поступает вода, перегнанная из холодильника перегонного куба *К*. На трубе, идущей к воздушной машине, установлен кран *В*, открывая который, можно разрежать воздух в коммуникации и в сосуде. Вследствие уменьшения в нем давления, обычное давление воздуха на поверхность жидкости в сборнике дестиллированной воды заставляет ее подниматься по коммуникации и выливаться в рабочую склянку.

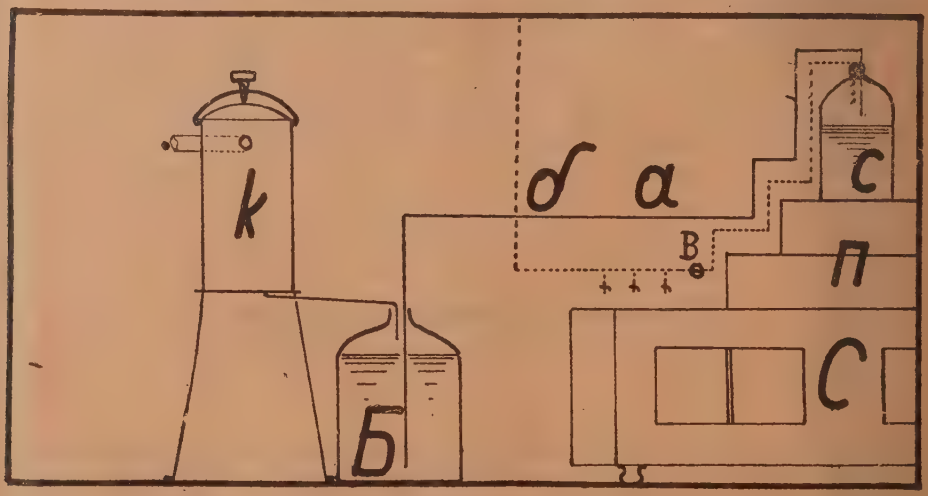

Рис. 1.

В момент достижения нужной степени наполнения рабочей склянки, кран закрывается, разрежение падает до 0, после чего становится возможным пользование водой через 2 стеклянных трубки, соединенные каучуком и зажимом Мора. Вся водяная коммуникация делается из стекла, так как металлическая загрязняет проходящую по ней воду окислами металла. Трубка, подающая воду в рабочую склянку, должна быть длиннее трубки, отсасывающей воздух

[1]) Такая коммуникация имеется в лаборатории каждого рафинадного завода.

во избежание уноса капель воды; но эта трубка не должна доходить и до дна, дабы после падения разрежения не происходило „засифонивание" воды в сборную бутыль, находящуюся на низшем уровне. Воздушную отсасывающую трубу можно сделать из металла, оставив, однако, входящую в рабочую бутыль трубку — стеклянной.

(Корюковский рафинадный завод).

From the Laboratory Practice.

by A. Shvedov.

Summary.

In the former paper the author proposes for cooling the sugar products to use the pyrogallic acid, in the latter—to applay the method of distilled-water transfusion under vacuum.

(Получена редакцией 28 октября 1929 г.)

Нормальные элементы при электрометрическом определении значений pH.

Инж.-техн. Б. Г. Савинов.

(Из лаборатории физической химии Украинского научно-исследовательского института сахарной промышленности).

Нами уже неоднократно подчеркивалось, что введение методов определения концентрации водородных ионов в обиход работы наших сахарозаводских лабораторий есть одно из наиболее важных очередных мероприятий для уточнения химико-технического контроля производства, что pH-контроль на сахарных заводах открывает широкие перспективы для более глубокого изучения производственных процессов и связанной с этим возможности улучшения качества продуктов.

В настоящее время ни на наших, ни на заграничных сахарных заводах еще не стандартизовано окончательного надежного метода определения значений pH для непосредственного контроля процессов производства. Трудно даже сказать, в какую сторону намечается перевес в данном направлении—в сторону ли электрометрии или колориметрии. Тем не менее можно утверждать, что если даже наибольшим распространением в контроле процессов сахарного производства будет пользоваться какая либо из модификаций колориметрии, все же каждая заводская лаборатория обязательно должна будет для целей периодической проверки результатов, для установления значений pH буферных стандартов и для проверки их и пр. иметь в своем распоряжении точную электрометрическую установку, одной из главнейших и неотъемлемых составных частей которой является нормальный элемент.

Таким образом, каждому заводскому химику придется на практике столкнуться с работой нормальных элементов. Последние, вообще говоря, имеются в продаже в готовом виде. Однако пересылка их связана с крупными неудобствами, так как в заряженном состоянии нормальные элементы не переносят толчков, сотрясений, переворачиваний и т. д. и благополучность их доставки, в особенности на заводы, соединенные плохими путями сообщения с крупными центрами, подвержена значительному риску. Поэтому было бы гораздо более целесообразным, если бы нормальные элементы изготавливались самим химиком непосредственно в заводской лаборатории.

Операцию приготовления нормальных элементов нельзя считать особенно сложной. Для успешности ее необходимо только придерживаться ряда мелких методологических моментов и твердо усвоить основные принципы устройства. Наша специальная литература, касающаяся приборов для определения значений pH, дает достаточное общее понятие о нормальном элементе. Тем не менее, эти сведения слишком кратки для того, чтобы они могли служить рецептурным предписанием для приготовления самого элемента.

Лаборатория физической химии Украинского научно-исследовательского института сахарной промышленности, чтобы восполнить этот пробел, экспериментально проработала все детали операции изготовления нормальных элементов, а также собрала все относящиеся к данному вопросу литературные источники. В нижеследующем мы и переходим к изложению накопленных материалов.

Нормальный элемент при электрометрических измерениях служит, как стандарт электродвижущей силы, благодаря своему постоянному потенциалу. Нормальные элементы должны удовлетворять следующим двум основным требованиям [11]:

1. Электроды и электролит таких элементов не должны испытывать каких либо изменений при прохождении через них внешних токов, то-есть не должно быть поляризации.

2. Электродвижущая сила таких элементов должна быть строго постоянной и возможно мало изменяться от температуры и времени.

В электрометрии в настоящее время существуют две главнейших разновидности нормального элемента—элемент Clark'a и элемент Weston'a. Первый [9] соответствует следующей схеме:

$$Zn—ZnSO_4—Hg_2SO_4—Hg$$

Устройство элемента Clark'a в модификации, разработанной Feussner'ом, изображено на рис. 1. Положительным полюсом служит амальгамированная платиновая пластинка, деполяризатором паста из сульфата ртути. Отрицательный полюс состоит из цинковой палочки, погруженной своим неизолированным концом в кристаллы сернокислого цинка, залитые сверху насыщенным раствором этой же соли.

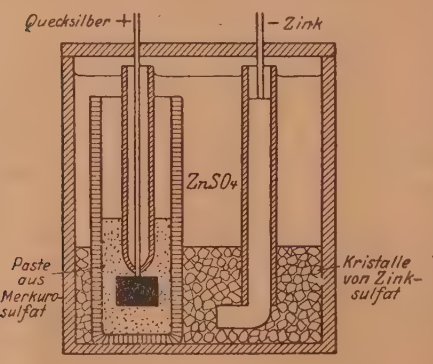

Рис. 1.

Потенциал нормального элемента Clark'a при 15° равен 1,4324 интернациональных вольт. В зависимости от температуры T потенциал Et изменяется согласно формулы [9]: $E_t = 1{,}4324 — 0{,}00119\ (t — 15^0) — 0{,}000007\ (t — 15^0)^2$ интернациональных вольт.

Однако, при практическом применении нормальный элемент Clark'a обнаруживает ряд недостатков. Во-первых, потенциал его заметно колеблется с изменением температуры. При изменении последней на 1°, потенциал меняется на $1^0/_{00}$. Для того, чтобы измерить потенциал элемента с точностью до одной стотысячной вольта, необходимо знать температуру с точностью до $0{,}01^0$. Кроме того, от колебаний температуры меняется концентрация раствора сернокислого цинка, что со своей стороны влияет на электродвижущую силу элемента. Для точных измерений рекомендуется элемент Clark'a поддерживать в условиях строго одинаковой температуры, например, в сосуде со льдом (0°). Все отмеченные недостатки вполне естественно создают некоторые неудобства при практическом применении элемента Clark'a в условиях лабораторной обстановки производственного предприятия.

Элемент Weston'a, устройство и правила приготовления которого мы здесь наиболее подробно опишем, гораздо менее зависит от температурных колебаний. Он соответствует такой схеме:

$$Cd—CdSO_4—Hg_2SO_4—Hg$$

Элемент Weston'a представляет собой (рис. 2) H-образный стеклянный сосуд со впаянными снизу платиновыми проволочками; положительным электродом элемента является чистая металлическая ртуть, находящаяся в одном колене сосуда, отрицательным—металлический кадмий в виде кадмиевой амальгамы в другом колене. Деполяризатором, так же, как и в элементе Clark'a, служит паста из сульфата ртути, электролитом—насыщенный при обычной температуре (20°) раствор сернокислого кадмия, в котором находятся кристалы $CdSO_4.^8/_3\ H_2O$.

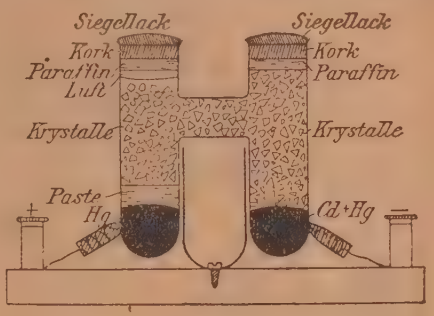

Рис. 2.

Потенциал такого элемента при 20° равен 1,01830 вольт и мало изменяется с изменением температуры. Поправку на температуру можно делать, пользуясь уравнением третьей степени (Лондон, 1908 г.) [9]:

$E_t=1{,}01830—0{,}0000406\ (t—20^0)^3—0{,}00000095(t—20^0)—0{,}0000001\ (t—20^0)^3$ инт. вольт, или по более упрощенной формуле:

$E_t=1{,}01830—0{,}000038\ (t—20^0)—0{,}00000065\ (t—20^0)^2$ инт. вольт.

В пределах температур 15—25° вполне возможно пользоватся формулой, предложенной I. Kolthoff'ом [4]:

$$E_t=1{,}01830+0{,}00004\ (20—t)$$

Для менее точных определений вполне возможно ограничиваться введением поправок по нижеследующей таблице [6]:

Температура	Поправка (вольт)
0°	+0,000359
5	+0,000366
10	+0,000304
15	+0,000179
20	0,000000
25	−0,000226
30	−0,000492
35	−0,000791
40	−0,001114

Необходимо отметить, что еще менее чувствительным к изменению температуры является нормальный элемент Weston'a, в качестве электролита для которого применен раствор сернокислого кадмия, насыщенный при 4°. Потенциал такого элемента равняется 1,0187 вольт и в пределах обычных температур практически не изменяется. Однако, недостатком такого элемента является меньшая продолжительность его работы по сравнению с элементом, насыщенным при 20°, благодаря чему он и не нашел широкого применения при рядовых физико-химических измерениях.

В дальнейшем мы переходим к подробному описанию составных частей нормального элемента Weston'a и систематическому ходу операций его приготовления.

Сосуд элемента. Элемент Weston'a обычно изготовляется в стеклянном сосуде, имеющем Н-образную форму (см. рис. 2). Приблизительные размеры этого сосуда—высота около 70 мм., диаметр колена 12-15 мм. Расстояние от верхнего конца колена до переходной трубки должно быть не меньше 30 мм. Существуют также и видоизмененные формы сосудов для нормального элемента, подобно изображенным на рис. 3 [7].

Рис. 3.

Сосуды можно приобрести на рынке в готовом виде. Однако, их также вполне доступно приготовить собственными средствами. При этом необходимо также ознакомиться и со способами впаивания в концы колен платиновых проволочек, служащих для отведения тока.

Проволочки, сечением около 0,5 мм., должны впаиваться в нижние концы колен сосуда с таким расчетом, чтобы внутренняя часть проволочки была не короче 5 мм., а внешняя не короче 10 мм. Clark [6] советует предварительно амальгамировать эти проволочки электролитическим путем, обращая их в катод при электролите—чистая азотнокислая ртуть плюс разбавленная азотная кислота. Опыты показывают, что подобное амальгамирование не является обязательным. Достаточно промывать проволочку концентрированной серной кислотой, а затем тщательно дестиллированной водой и высушивать.

При неосторожном обращении с сосудом впаянные платиновые проволочки легко могут обламаться. Чтобы избежать этого явления, K. Arndt [7] советует, по примеру фирмы F. Köhler, припаивать к концу сосуда небольшой отрезок стеклянной трубочки, в котором осуществлять спаивание конца платиновой проволочки с медным проводником. Нами принят более простой способ предохранения платиновых проволочек от обламывания, заключающийся в заливании нижних концов сосуда парафином, который препятствует проволочке гнуться и обламываться.

Присоединение проводника к платиновым проволочкам сосуда производится или путем непосредственного припаивания, или же при помощи специальных клемм, подобных изображенным на рис. 4 [7].

Рис. 4.

Перед наполнением реактивами сосуд нормального элемента должен быть самым тщательным образом очищен от возможных загрязнений. Лучше всего пропарить его паром, а затем досуха высушить.

Металлическая ртуть. Как общее правило, все реактивы для зарядки нормальных элементов должны быть в максимальной степени чистыми и не содержать посторонних примесей. То же самое относится и ко ртути. Применять ртуть для зарядки нормального элемента без предварительной ее очистки можно лишь в том случае, когда можно быть вполне определенно уверенным в том, что она не содержит посторонних примесей. Во многих случаях, однако, имеющаяся на нашем химическом рынке ртуть часто не удовлетворяет предъявляемым к ней требованиям. Поэтому считаем необходимым детально ознакомить химиков с методами ее очистки, тем более, что очищенная ртуть при практическом применении методов определения концентрации водородных ионов необходима не только для изготовления нормальных элементов, а также для других деталей pH-установки: для каломельных

электродов, капиллярных электрометров, для приготовления амальгамы кадмия и пр.

Очистка ртути, вообще говоря, может быть проведена механическим способом, или же комбинацией того и другого способов. Если ртуть сильно загрязнена, то прежде всего ее необходимо подвергнуть предварительному обычному фильтрованию через фильтровальную бумагу, на которой тонкой иглой сделан ряд отверстий. Фильтрование необходимо повторять 2-3 раза и вести не до конца, ибо главная масса загрязнений находится на поверхности ртути и скопляется в последней порции.

Вторым приемом механической очистки ртути является фильтрация под давлением или под разрежением [12]. Для фильтрования под давлением собственного веса ртути можно пользоваться высокой трубкой A (рис. 5 *а*), нижний конец которой B затягивается мягкой замшей или кожей C, через которую ртуть просачивается мелкими каплями. Кусок кожи годится для фильтрования от 10 до 15 кгр. ртути. Для фильтрования под разряжением применяется прибор, изображенный на рис. 5 *в*., причем патрубок A соединяется с вакуумом. Операцию фильтрования под давлением или под разрежением также советуется повторять по несколько раз.

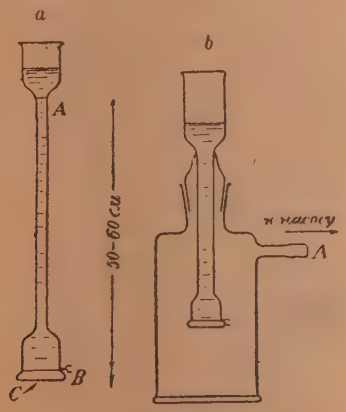

Рис. 5.

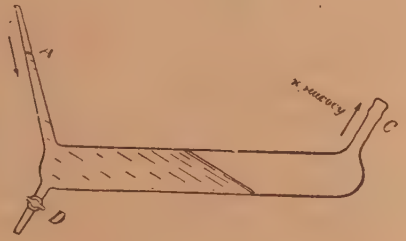

Рис. 6.

Химическая очистка ртути заключается в удалении из нее примесей других металлов (цинка, свинца, меди, кадмия, серебра, золота и пр.) путем их окисления или растворения. Более легко окисляющиеся примеси удаляются при простом продувании воздуха сквозь слой ртути [12]. Для этой цели служит прибор, изображенный на рис. 6. Воздух поступает через трубку A благодаря соединению трубки C с вакуумом. На поверхности ртути расположен слой 10%-ного раствора азотной кислоты. Протягивание через ртуть воздуха необходимо производить 8-10 часов. Окиси металлов всплывают на поверхность ртути, а очищенная ртуть удаляется из прибора через кран D.

Другой способ окисления посторонних металлов [8] заключается в следующем. Ртуть помещается в делительную воронку, куда добавляется некоторое количество 5%-ного нитрата ртути, а также немного азотной кислоты, чтобы не выпало осадка основной азотнокислой ртути. Смесь эту встряхивают втечение получаса, после чего отделяют очищенную ртуть через нижний кран. Затем промывают ртуть дестиллированной водой путем повторного встряхивания ртути с водой в делительной воронке, отделяют ртуть и остатки воды удаляют фильтровальной бумагой.

Третий способ окисления примесей заключается в пропускании ртути в раздробленном состоянии через растворитель [10]. Для этой цели применяется прибор, изображенный на рис. 7. Цилиндр AB имеет высоту около 1200 мм.

Его заполняют тем или другим растворителем. Внизу цилиндр заканчивается сифоном *C*, наполненным ртутью. Сверху помещена воронка *E*, заканчивающаяся капилляром, оттянутым вбок. Струя подвергаемой очищению ртути, выходя из капилляра, с силой ударяется о стенку сосуда и раздробляется на мельчайшие капельки, которые зигзагообразно падают сквозь слой растворителя[1]). Скорость прохождения ртути через растворитель нужно поддерживать не больше, чем 30 кб. см. в минуту. В том случае, когда ртуть загрязнена жировыми веществами, в качестве растворителя необходимо брать сначала 10%-ный раствор NaOH. Обычно же ртуть пропускается последовательно через 10%-ный раствор азотной кислоты, потом через 10%-ный раствор $K_2Cr_2O_7$ в 30%-ной H_2SO_4 и затем через дестиллированную воду. Очищенная таким образом ртуть высушивается в фарфоровом или железном тигле при 150°.

Путем выполнения описанных выше операций невозможно, однако, целиком удалить из ртути следы тяжелых металлов. Для окончательной очистки ртути поэтому необходимо последнюю подвергать дестилляции. Для дестилляции ртути служит аппарат Hulett'a, изображенный на рис. 8 [8]. Ртуть

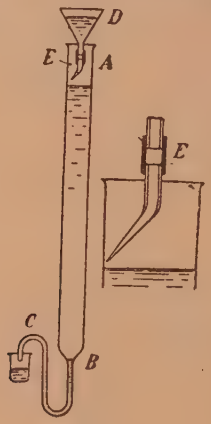

Рис. 7.

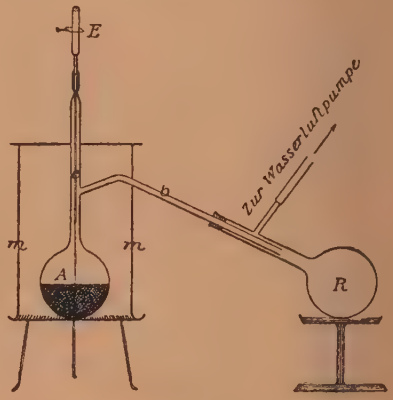

Рис. 8.

помещается в колбе *A* с длинной шейкой. Колба *A* через трубку *в* соединена с приемной колбой *R*, имеющей отросток, сообщенный с воздушным насосом, создающим разрежение. В колбу *A* опущен тонкий капилляр *C*, доходящий почти до дна. При помощи этого капилляра через ртуть пропускается медленный ток азота или углекислого газа, высушенного предварительно через трубку с хлористым кальцием. Ток газа регулируется зажимом *E*. Колба *A* нагревается на песочной бане и защищена азбестовым кожухом *m*. Нагревание ртути производится с таким расчетом, чтобы граница ее конденсации лежала около точки *b*. Производительность аппарата Hulett'a равна около 200 гр. ртути в час. Если пропускаемый азот содержит примесь кислорода, то перегнанная ртуть покрывается тонким слоем окиси, которую, однако, легко удалить путем обычного фильтрования через продырявленный фильтр, как это было описано нами выше.

Кроме аппарата Hulett'a для дестилляции ртути служат много других. Один из них изображен на рис. 9 [12]. Из стакана *A* через кран *B* ртуть поступает в сосуд *C*, нагреваемый в электрическом муфеле *D*. При испарении ртуть конденсируется в колпаке *K*, откуда стекает по трубке *L* в приемник *H*. Разрежение создается путем присоединения трубки *E* к воздушному насосу.

[1]) Clark [6] советует продавливать ртуть через кусочек плотного шелка для раздробления ее на мелкие капли.

На рис. 10 представлен прибор аналогичного устройства, переделанный из обычного насоса Langmuir'a. Наконец, при желании получить ртуть, отличающуюся максимальной чистотой, применяют способ конденсации ее на охлажденной поверхности. Для этой цели применяют прибор, изображенный на рис. 11. В нижнюю часть прибора наливается подвергаемая очистке ртуть *B*. Верхняя часть прибора *D* содержит пробирку *A*, в которой находится жидкий воздух или твердая углекислота. Через кран *E* создается разрежение. Ртуть испаряется и конденсируется на

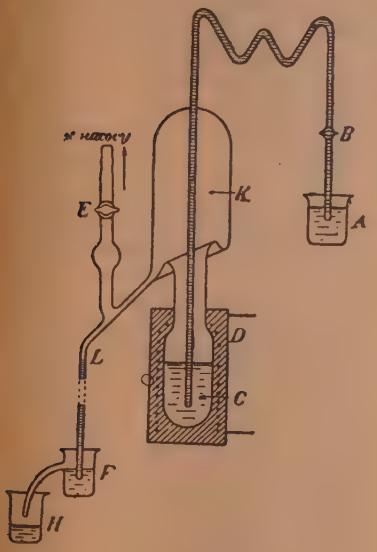

Рис. 9.

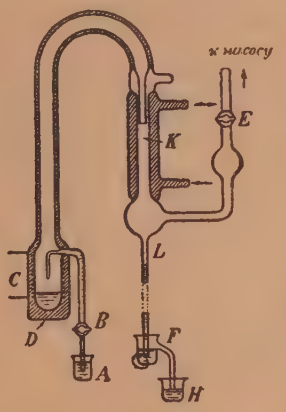

Рис. 10.

холодных стенках пробирки *A*. Затем пробирка нагревается и чистая ртуть стекает в специально подвешенную под пробиркой чашку *C*.

Амальгама кадмия. Отрицательным электродом в нормальном элементе Weston'a является амальгама кадмия, также приготовленная из максимально чистых металлов. Амальгама должна содержать 12-13 весовых процентов металлического кадмия. Основанием для этого служит то обстоятельство, что при данном составе амальгама состоит из двух фаз— твердой и жидкой. Потенциал кадмиевого электрода по отношению к электролиту при этом зависит только от жидкой фазы и в данных пределах отличается большим постоянством, что видно из диаграммы рис. 12, где по оси абсцисс отложена концентрация кадмия в ртути, а по оси ординат потенциал кадмиевого электрода [9]. Горизонтальный участок кривой как раз соответствует 12-13%-ной амальгаме.

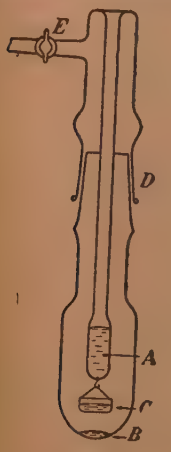

Рис. 11.

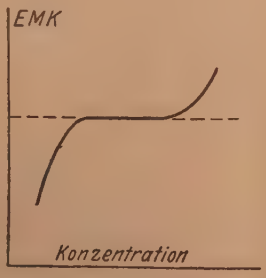

Рис. 12.

Ртуть для приготовления амальгамы должна удовлетворять тем же требованиям, которые предъявляются ко ртути для положительного полюса нормального элемента (см. выше). Кадмий также должен быть свободным от примесей. В особенности, он не должен содержать цинка. Для испытания кадмия на содержание цинка необходимо расплавить некоторое количество кадмия в фарфоровом тигле и

затем стеклянной палочкой проткнуть верхний слой окиси. Если не появится окрашенного кольца от окиси кадмия, то это значит, что кадмий содержит больше 0,01% цинка.

Приготовляется амальгама сплавлением отвешенных количеств кадмия и ртути. Последнее производится при 100°. Ввиду того, что при приготовлении амальгамы в отдельном сосуде переливание ее в сосуд элемента связано с большими неудобствами, можно рекомендовать сплавлять амальгаму непосредственно в колене элемента, погруженного в водяную баню. Само собой разумеется, что при этом оба отверстия сосуда элемента должны быть заткнуты ватой во избежание конденсации паров воды внутри сосуда.

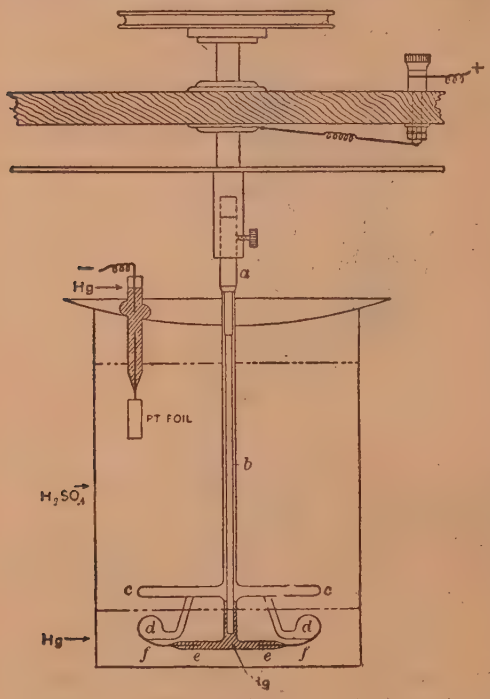

Рис. 13.

Паста сульфата ртути. На ртутный электрод в положительном колене нормального элемента накладывается слой деполяризующей пасты из сернокислой закиси ртути Hg_2SO_4, разжиженной насыщенным раствором сульфата кадмия.

Если в наличии не имеется чистого препарата сернокислой ртути, то лучше всего приготовить его электролитическим способом, так как для элемента Weston'a требуется наименьшая величина частиц сульфата ртути. Для электролитического получения сернокислой ртути можно пользоваться прибором Wolff'a и Waters'a [6], устройство которого изображено на рис. 13. Прибор состоит из стеклянного сосуда, наполненного ртутью и 25%-ным раствором серной кислоты. В сосуде помещены два электрода, один неподвижно закрепленный и состоящий из платиновой пластинки, другой вращающийся во ртути, соединенный со специальным размешивающим приспособлением. Через раствор пропускается переменный ток (60 периодов), плотностью 5-10 ампер на кв. дсм. Сульфат ртути образуется на поверхности ртути и очищается с нее при помощи скребков *c*.

Металлическая ртуть для приготовления пасты должна обладать теми же качествами, что и ртуть для положительного электрода нормального элемента. Приготовление насыщенного раствора сернокислого кадмия см. дальше.

Паста для нормального элемента готовится непосредственно перед наполнением сосуда в достаточном количестве. Операция эта производится в фарфоровой ступке на водяной бане. К сульфату ртути добавляется небольшое количество насыщенного раствора сернокислого кадмия, смесь растирается и к ней понемногу добавляется металлическая ртуть до тех пор, пока после тщательного растирания смеси не останется капелек непрореагировавшей ртути. После этого смеси придается сметанообразная консистенция для того, чтобы ее возможно было при помощи пипетки перевести в сосуд нормального элемента. Необходимо следить за тем, чтобы паста не содержала больших крупинок нерастертого сульфата.

Насыщенный раствор сернокислого кадмия. В качестве электролита в нормальном элементе Weston'a служит насыщенный раствор сернокислого кадмия. Его необходимо приготовлять, измельчая химически чистый препарат

$CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ в фарфоровой ступке с дестиллированной водой (немного больше одной части сульфата на одну часть воды). Растирание нужно производить втечение около получаса при нормальной температуре, затем дать отстояться и слить жидкость.

Последовательный ход процесса приготовления нормальных элементов. Сосуды для нормальных элементов со впаянными в них платиновыми проволочками обрабатываются крепкой серной кислотой, затем чрезвычайно тщательно промываются дестиллированной водой, пропариваются над парообразователем и высушиваются досуха. К сосудам подбираются невысокие корковые пробки с таким расчетом, чтобы при затыкании колен этими пробками, верхний край последних выдавался не больше, чем на 2 мм. над краем отверстия сосуда.

Первой операцией приготовления нормальных элементов является наполнение сосудов амальгамой. Ртуть и кадмий для этой цели отвешиваются на техно-химических весах в таком взаимном количестве, чтобы амальгама расположилась в колене элемента слоем, вышиной в 10-12 мм. Многие авторы советуют приготовлять амальгаму в отдельном стаканчике и затем стеклянной пипеткой переносить ее в колено элемента. Способ этот, однако, влечет за собой много неприятных явлений: пипетку надо подогревать, иначе амальгама в ней моментально затвердевает, сосуд элемента также нужно поддерживать в нагретом состоянии, на стенках сосуда при наливании амальгамы затвердевают капли последней, которые трудно очистить и удалить, и т. д. Нами принят, как это уже было отмечено выше, способ сплавления амальгамы непосредственно в сосуде. Для этого в одно из колен элемента вводятся отвешенные составные части—кадмий и ртуть, отверстие колен затыкаются ватой и сосуд наполовину погружается в водяную баню, причем температура воды постепенно доводится до кипения. Спустя 1-2 часа, при периодическом встряхивании сосуда, весь кадмий целиком соединяется со ртутью. После этого нагревание водяной бани прекращается и амальгама должна медленно охлаждаться вместе с водой. Когда амальгама затвердела, сосуд вынимается из водяной бани и закрепляется на штативе. На поверхности амальгамы образуется небольшой слой окиси, который необходимо немедленно же удалить. Для этого советуется обработать поверхность слабой кислотой и промыть водой. Однако наша практика показала, что можно ограничиться только протиранием этой поверхности кусочком фильтровальной бумаги; после этого поверхность становится блестящей.

Когда амальгама готова, во второе колено сосуда вводится ртуть в количестве, по объему равном количеству амальгамы. Следующей операцией является введение пасты. Последняя при помощи пипетки осторожно наносится на ртуть слоем в 5 мм. вышиной. Затем на пасту насыпается слой мелких кристаллов $CdSO_4 \cdot {}^8/_8 H_2O$, чтобы он защищал сульфат ртути от разбалтывания при приливании электролита. Все пространство обоих колен и переходной трубки наполняется крупными, величиной с горошину, кристаллами сульфата кадмия и затем в сосуд осторожно вливается насыщенный раствор этой соли до уровня, на 3 мм. ниже края пробки. Оставшееся пространство в 3 мм. в одном из колен заливается парафином и колено плотно затыкается пробкой, доходящей до парафина. После этого из другого колена при помощи пипетки осторожно высасывается раствор до тех пор, пока пузырек воздуха через переходную трубку не проскочит под слой парафина в закрытом колене. Затем раствор в открытом колене сосуда доводится до прежнего уровня, колено заливается парафином и закрывается пробкой аналогично предыдущему. Пузырек воздуха внутри нормального элемента необходимо оставлять для того, чтобы при колебаниях температуры он служил буфером для беспрепятственного расширения составных частей элемента.

Наконец, последней операцией приготовления нормального элемента является заливание пробок сургучом или менделеевской замазкой. После

этого элемент можно закрепить на какой либо подставке или штативе, присоединить ко клеммам и т. д. (рис. 14). Рекомендуется держать элементы в специальном футляре, предохраняющем его от резких изменений температуры (рис. 15).

Нормальный элемент Weston'a приобретает постоянный вольтаж приблизительно через двое суток после его изготовления и сохраняет его, судя по некоторым источникам [9], втечение чрезвычайно прододолжительного времени (до 30 лет). Следует только избегать короткого замыкания и резких колебаний температурных условий.

Проверка потенциала нормального элемента. После приготовления нормального элемента необходимо проверить, действительно ли он обладает требуемым потенциалом. Эту проверку можно осуществлять различными способами. Если в наличии имеется проверенный потенциометр с испытанным нормальным элементом, то электродвижущую силу свежеприготовленного элемента можно определить, включая последний вместо газовой цепи и производя аналогичные отсчеты.

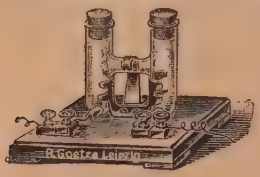

Рис. 14.

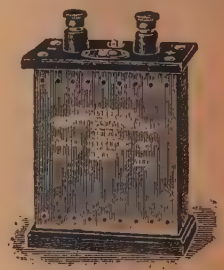

Рис. 15.

При наличии потенциометра, но при отсутствии надежного нормального элемента, могущего служить в качестве стандарта, проверить приготовленный нормальный элемент можно следующим образом: элемент включается в потенциометр, как рабочая деталь, и правильность его потенциала обнаруживается при измерении значения pH какой либо тщательно приготовленной буферной смеси с заранее известным значением pH.

Наконец, для наиболее точной характеристики приготовленного нормального элемента в отношении его внутреннего сопротивления, силы тока и потенциала служит способ испытания его с применением серебряного вольтаметра. Способ этот, однако, в достаточной степени сложен и едва ли явится осуществимым в обычных лабораторных условиях. Поэтому мы не останавливаемся здесь на подробном описании данного способа, а ограничиваемся лишь ссылкой на соответствующий литературный источник (Handbuch der Physik, Apparate und Messmethoden für Elektrizität und Magnetismus, 1927, стр. 36. Издание Julius Springer, Berlin).

В заключение небезинтересно отметить, что в настоящее время ряд исследователей работает над усовершенствованием нормального элемента Weston'a с целью придать ему транспортабельное устройство. В этом направлении проводятся работы также и в нашей лаборатории. Результаты произведенных опытов, а также сводка относящихся к данному вопросу литературных источников, будут предметом наших дальнейших сообщений.

ГЛАВНЕЙШАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Кудряшов. Определение активной кислотности электрометрическим методом. Москва, 1925.

2. М Домонтович. Определение концентрации водородных ионов. Москва, 1926.

3. П. Головин. Определение концентрации водородных ионов. Ж. 1927, № 11-12, 599.

4. И. Кухаренко и Б. Савинов. Методы определения концентрации водородных ионов и их применение в сахарной промышленности. Киев, 1928.

5. В. Радзимовская. О влиянии водородных ионов на жизнь клеток. Киев, 1924.

6. W. Clark. Определение концентрации водородных ионов. Лондон, 1927.

7. K. Arndt. Руководство по физико-химической технике. Штутгарт, 1923.
8. Ostwald Luther. Физико-химические измерения. Лейпциг, 1925.
9. Handbuch der Physik, Берлин, 1927.
10. Ф. Тредвел. Курс аналитической химии. Госиздат, 1927.
11. С. Вознесенский и П. Ребиндер. Руководство к лабораторным работам по физической химии. Госиздат, 1928.
12. Техника физического эксперимента. Под ред. акад. А. Иоффе. Госиздат, 1929.
13. Г. Леман. Измерение концентрации водородных ионов. Госиздат, 1929.

Standard Cells for Electrometric pH-Determination.

by B. G. Savinov, Eng.

(The physico-chemical Laboratory of the Scientific Research Institute on Sugar Industry of Ukraina)

Summary

The standard cell is the necessary part of every apparatus for electrometrical pH-Measurement. The standard cells, we have now for sale, do not suffer transport and transfer. Owing to bad means of communication delivery to factories from the large cities is rather risky. Thus we recommend the chemists to prepare the standard cells themselves in the factory-laboratories.

Of the two types of Clark and Weston standard cells, existing in the chemistry, one has to choose those of Weston, the potential of which is less subject to temperature changes. To prepare the Weston standard cell it is strictly urgent to use perfectly pure reagents—mercury, cadmium, mercurous sulfate, cadmium sulfate.

In this article, we give a detailed description upon the purification methods of these reagents, the systematical preparation of standard cells and the verification-methods of same too.

(Получена редакцией 20 декабря 1929 г.)

Некоторые источники ошибок при определении концентрации водородных ионов в продуктах сахарного производства хингидронным методом.

Инж.-техн. Б. Г. Савинов и Е. П. Кошеверова.

(Из лаборатории физической химии Украинского научно-исследовательского института сахарной промышленности).

Из всех модификаций электрометрического способа определения концентрации водородных ионов наиболее простым и наименее трудоемким является разработанный Biilmann'ом хингидронный метод, основанный на измерении электрохимического потенциала электрода в окислительно-восстановительной системе: хинон-гидрохинон. Преимущества хингидронного метода по сравнению с водородным общеизвестны—минимум затраты времени на одно определение, простота манипуляций, быстро устанавливающийся потенциал. Главнейшим же недостатком метода считается ограниченность его рабочего pH-интервала, установленного, согласно литературным источникам последнего времени, в пределах до 8,0 pH в сторону щелочности. Этим обстоятельством и объясняется преобладающее применение хингидронного метода в медицине, физиологии, ботанике и пр., где большинство объектов исследования принадлежат преимущественно к кислому ряду.

За последнее время, однако, соблазнительная простота метода побуждает техников испытывать его пригодность к контролю различных производств. В частности значительное применение хингидронный метод получил на заграничных рафинадных и даже сахаро-песочных заводах. Волна этого увлечения сейчас докатилась и до рафинадной промышленности СССР. Можно добавить, что по известным нам объективным данным хингидронным методом как будто можно пользоваться и для исследования большого ряда продуктов сахаро-песочного завода—диффузионных соков, оттеков, паток, вод, побочных продуктов и проч. и только для станции дефеко-сатурации необходим метод, включающий в свой рабочий интервал щелочность выше 8,0 pH.

Мы говорим „как будто", ибо все методологические данные относительно хингидронного метода до сих пор принимались на веру со слов авторитетных исследователей (Clark, Michaelis, Mislowitzer и др.) и слепо исполнялись. Серьезной проверке на пригодность к исследованию продуктов рафинадных и сахаро-песочных заводов хингидронный метод подвергнут не был. A priori были приняты следующие основные положения:

1. К некоторому количеству исследуемого раствора необходимо добавить немного хингидрона („на кончике ножа").

2. Хингидрон по Biilmann'y и Lund'y советуется приготовлять таким образом: раствор 100 гр. железно-аммониевых квасцов в 300 кб. см. воды, подогретый до 65°, вливается в теплый раствор 25 гр. гидрохинона в 100 кб. см. воды. Хингидрон выпадает в виде тонких чернозеленых иголочек. Осадок охлаждается льдом, отфильтровывается при отсасывании и промывается 3—4 раза холодной дестиллированной водой. Выход—15—16 гр. Следы железа, остающиеся в хингидроне, приготовленном по этому методу, не оказывают, по утверждению авторов, влияния на потенциал электрода.

3. Потенциал хингидронного электрода устанавливается через 2 минуты. Следовательно, через 2 минуты после добавления хингидрона необходимо для обеспечения наиболее правильного результата делать отсчет на потенциометре.

При сравнительных определениях значений pH различных продуктов водородным и хингидронными методами в нашей лаборатории было обнаружено систематическое расхождение результатов, имеющее противоположные знаки и не соответствующее какой либо закономерности. Измерения производились при одинаковых условиях на одном и том же потенциометре, проверенном по заграничному буферному раствору. Ниже, в таблице 1, приводим наиболее характерные из наших сравнительных определений.

Аналогичное несовпадение результатов по имеющимся у нас данным было также получено и другими исследователями, работавшими с продуктами сахарного производства. Можно было бы думать, что подобное расхождение данных является следствием источников ошибок, заключающихся в свойствах самого исследуемого продукта. Однако, главнейшие из них—присутствие в растворе сильных окислителей и восстановителей или значительная концентрация нейтральных солей—вряд ли в значительной степени имеют место для продуктов сахарного производства. Поэтому для выяснения подобного несовпадения нами была проделана настоящая работа, имевшая целью экспериментально проверить основные методологические предпосылки хингидронного метода.

Вся работа проведена нами на американском потенциометре фирмы Leeds & Northrup № 7655. Газовая цепь состояла из насыщенного стандартного каломельного электрода с установившимся потенциалом и хингидронного электрода с платиновой пластинкой. Для всех опытов бралось пипеткой строго определенное количество исследуемого раствора (15 кб. см.).

Нами были подвергнуты исследованию различные продукты—с малым буферным действием (дестиллированная вода, рафинадный клерс, тростниковый сахар-сырец), а также обладающие значительным буферным действием

Таблица 1.

№ опыта	ПРОДУКТ	Значение pH хингидронным методом	Значение pH водородным методом		Разница в значениях pH хингидронным и водородным методом
			Электрод Hildebrand'a	Электрод Hasselbach'a	
1	Патока	7,804	7,535		— 0,269
2	„	7,802	7,494		— 0,308
3	„	7,832	8,43		0,598
4	„	7,802	7,646		— 0,156
5	„	7,682		7,875	0,193
6	„	7,467	7,233		— 0,234
7	„	7,436	7,284		— 0,152
8	„	7,249	6,536		— 0,713
9	„	7,059	6,774		— 0,285
10	„	6,496		6,608	0,112
11	„	6,263	5,792		— 0,471
12	„	6,457	6,007		— 0,450
13	„	5,422	4,804		— 0,618
14	„	5,449	4,789		— 0,660
15	„	5,393	4,924		— 0,469
16	„	5,449	4,863		— 0,586
17	„	3,250		2,950	— 0,300
18	Сок из сушеной свеклы . .	5,658		5,735	0,077
19	Диффузионный сок . .	5,118		5,142	0,024
20	„ . . .	5,114	4,838		— 0,276
21	Лабораторная дестиллированная вода	5,048	5,024		— 0,024

(оттек, патока). Путем осторожного подкисления продукты доводились до различных исходных значений pH с целью испытать методику хингидронного метода по отношению к данному продукту в различных pH-интервалах. Для вскрытия влияния концентрации исследуемого продукта опыты производились при различных степенях разбавления.

Первая серия наших опытов преследовала цель выяснить влияние количества добавляемого к исследуемому продукту кристаллического хингидрона на результат измерения значений pH и, таким образом, проверить первый из отмеченных выше методологических моментов. Само собой понятно, что имеющиеся в литературе сведения о том, что к „небольшому количеству раствора необходимо добавлять немного хингидрона" совершенно не определяют дозировки. Кроме того, утверждение, что „избыток хингидрона не оказывает вредного влияния на результат определения", не было до сих пор подвергнуто экспериментальной проверке.

Для наших опытов мы брали по 15 кб. см. исследуемого продукта и прибавляли к нему все возрастающие количества (приблизительно от 0,001 до 0,3 гр.) кристаллического хингидрона, приготовленного по предписаниям Biilmann'a и Lund'a. Измерения производились через 2 минуты после добавления хингидрона к продукту. Результаты опытов сведены в нижеследующих таблицах 2, 3, 4, 5, 6, 7.

Таблица 2.

Лабораторная дестиллированная вода.

№ опыта	Сухих веществ Бр.	Температура	Количество хингидрона в гр. на 15 кб. см. раствора.	Потенциал вольт	Значение pH	Изменение реакции в единицах pH
1	0	20°	0,0106	0,0851	6,337	
			0,0316	0,1000	6,080	
			0,0643	0,1372	5,440	
			0,0697	0,1385	5,418	
			0,0796	0,1434	5,333	
			0,0887	0,1465	5,280	
			0,1244	0,1542	5,148	
			0,1518	0,1792	4,717	
			0,1976	0,1892	4,545	
			0,2496	0,1983	4,389	
			0,3037	0,2032	4,304	2,033
2	0	20°	0,0012	0,1446	5,313	
			0,0111	0,1473	5,266	
			0,0511	0,1701	4,874	
			0,1031	0,1739	4,808	
			0,3130	0,2122	4,149	1,164

Таблица 3.

Рафинадный клерс.

№ опыта	Сухих веществ Бр.	Температура	Количество хингидрона в гр. на 15 кб. см. раствора	Потенциал вольт	Значение pH	Изменение реакции в единицах pH
1	28,2	20°	0,0011	0,1142	5,83	
			0,0051	0,1154	5,81	
			0,0096	0,1179	5,77	
			0,0471	0,1261	5,63	
			0,1061	0,1259	5,63	
			0,3106	0,1635	4,98	0,85
2	28,2	20°	0,0011	0,2661	3,22	
			0,0104	0,2768	3,02	
			0,0471	0,2779	3,01	
			0,1018	0,2782	3,01	
			0,3161	0,2791	2,99	0,23

Таблица 4.

Раствор тростникового сахара-сырца.

№ опыта	Сухих веществ Бр.	Температура	Количество хингидрона в гр. на 15 кб. см. раствора	Потенциал вольт	Значение pH	Изменение реакции в единицах pH
1	0,6	20°	0,0010	0,0555	6,84	
			0,0056	0,0591	6,78	
			0,0109	0,0661	6,66	
			0,0479	0,0799	6,42	
			0,0968	0,0963	6,14	
			0,1517	0,1192	5,75	
			0,2028	0,1249	5,65	
			0,2967	0,1427	5,34	1,50
2	18,0	20°	0,0012	0,0632	6,71	
			0,0103	0,0641	6,69	
			0,0528	0,0711	6,57	
			0,1093	0,0718	6,56	
			0,3031	0,0878	6,29	0,42
3	34,8	18°	0,0012	0,0917	6,24	
			0,0157	0,0951	6,19	
			0,0571	0,0976	6,14	
			0,1121	0,1026	6,06	
			0,3181	0,1069	5,98	0,26

Таблица 5.

Темный оттек I подлумпа.

№ опыта	Сухих веществ Бр.	Температура	Количество хингидрона в гр. на 15 кб. см. раствора	Потенциал вольт	Значение pH	Изменение реакции в единицах pH
1	2,0	20°	0,0013	0,1135	5,84	
			0,0048	0,1173	5,78	
			0,0489	0,1230	5,68	
			0,1076	0,1265	5,62	
			0,3159	0,1334	5,50	0,34

Таблица 6.

П а т о к а.

№ опыта	Сухих веществ Бр.	Температура	Количество хингидрона в гр. на 15 кб. см. раствора	Потенциал вольт	Значение pH	Изменение реакции в единицах pH
1	3,5	20°	0,0127	0,0039	7,734	
			0,0305	0,0121	7,593	
			0,0494	0,0148	7,547	
			0,0707	0,0211	7,436	
			0,0806	0,0215	7,432	
			0,0866	0,0223	7,418	
			0,1045	0,0264	7,347	
			0,1474	0,0354	7,192	
			0,2094	0,0478	6,979	
			0,3007	0,0545	6,864	
			0,3484	0,0653	6,678	
			0,4137	0,0703	6,591	1,143
2	3,5	20°	без хингидрона	0,1000	6,08	
			0,0007	0,1568	5,10	
			0,0010	0,1615	5,02	
			0,0013	0,1628	5,00	
			0,0054	0,1639	4,98	
			0,0115	0,1641	4,97	
			0,0560	0,1651	4,94	
			0,1078	0,1648	4,96	
			0,1507	0,1657	4,95	
			0,2107	0,1659	4,95	
			0,3108	0,1659	4,95	1,13
3	3,5	20°	0,0012	0,2224	3,97	
			0,0048	0,2243	3,93	
			0,0096	0,2265	3,90	
			0,0531	0,2264	3,90	
			0,1039	0,2274	3,88	
			0,2058	0,2277	3,88	
			0,3304	0,2282	3,87	0,10
4	13,0	20°	0,0009	0,1019	6,04	
			0,0128	0,1168	5,79	
			0,0499	0,1192	5,75	
			0,1229	0,1195	5,74	
			0,3249	0,1303	5,56	0,48

(Продолжение табл. 6).

№ опыта	Сухих веществ Бр.	Температура	Количество хингидрона в гр. на 15 кб. см. раствора	Потенциал вольт	Значение pH	Изменение реакции в единицах pH
5	29,9	18°	0,0011	0,1135	5,87	
			0,0141	0,1329	5,53	
			0,0462	0,1367	5,47	
			0,1257	0,1376	5,45	
			0,3304	0,1378	5,45	0,42
6	29,9	18°	0,0011	0,1791	4,74	
			0,0175	0,2021	4,74	
			0,1145	0,2032	4,32	
			0,3013	0,2038	4,31	0,43

Таблица 7.

Буферный раствор 4,62 pH.

№ опыта	Сухих веществ Бр.	Температура	Количество хингидрона в гр. на 15 кб. см. раствора	Потенциал вольт	Значение pH	Изменение реакции в единицах pH
1		20°	без хингидрона	0,1554	5,12	
			0,0015	0,1803	4,70	
			0,0105	0,1801	4,70	
			0,0572	0,1811	4,68	
			0,1009	0,1809	4,68	
			0,3085	0,1806	4,69[1])	0,01

Из результатов таблиц 2—7 видно, что при добавлении к исследуемому раствору различных количеств приготовленного по предписаниям Biilmann'a и Lund'a хингидрона результат измерения pH может значительно колебаться в сторону уменьшения при все возрастающем количестве хингидрона (от ~ 0,001 гр. на 15 кб. см. до ~ 0,3 гр.). Так, для дестиллированной воды (продукта с наименьшим буферным действием) это уменьшение достигает максимума—2,033 единиц pH. Для продуктов с более значительным буферным действием влияние количества хингидрона сказывается меньше. Кроме того, заслуживает интереса то обстоятельство, что подмеченное нами изменение реакции в единицах pH тем больше, чем выше исходное значение pH данного продукта. Для дестиллированной воды, например, с начальным значением pH в 6,337 изменение реакции равно 2,033 pH, для воды же с начальным значением pH в 5,313 это изменение значительно меньше—1,164 pH. То же самое можно отметить и в отношении растворов других продуктов. Рафинадный клерс в 5,83 pH изменяет реакцию на 0,85 pH, клерс при

[1]) Значение pH нашего буферного раствора оказалось несколько превышающим первоначальное, очевидно вследствие влияния щелочности стекла.

том же разведении, но с начальным значением в 3,22 pH изменил реакцию всего лишь на 0,23 pH. Показательны в данном отношении также опыты с раствором патоки в 3,5 Бр.: патока в 7,734 pH изменила реакцию на 1,143 pH, патока в 6,08 pH—на 1,13 pH и патока в 3,97 pH—всего на 0,10 pH.

С другой стороны, проделанными нами опытами была до некоторой степени освещена зависимость изменения реакции при различных количествах добавляемого хингидрона от концентрации раствора продуктов, имеющих одинаковое исходное значение pH. Так, например, были взяты три порции раствора тростникового сахара-сырца в 0,6 Бр., 18,0 Бр. и 34,8 Бр. при приблизительно одинаковых начальных значениях pH—6,84, 6,71 и 6,24. Соответствующее изменение реакции в единицах pH оказалось равным 1,50, 0,42 и 0,26. Растворы патоки в 3,5 Бр., 13,0 Бр. и 29,9 Бр. с начальными значениями pH—6,08, 6,04 и 5,87 изменили реакцию соответственно на 1,13, 0,48 и 0,42 единиц pH. Из этих результатов можно заключить, что при прибавлении все возрастающих количеств приготовленного по Biilmann'y и Lund'-хингидрона к растворам сахарных продуктов, имеющим одинаковую начальную реакцию, изменение реакции в единицах pH тем больше, чем меньше концентрация растворов этих продуктов.

Совокупность наших исследований, результаты которых приведены в таблицах 2—7, свидетельствует о возможных значительных ошибках при измерении значений pH сахарных продуктов, если пользоваться существующими предписаниями в отношении способа приготовления хингидрона и его дозировки. Тот факт, что подмеченные ошибки особенно ярко выражены в щелочном, нейтральном или слабо кислом ряду, ставит на пересмотр вопрос о действительно надежных пределах рабочего pH-интервала хингидронного метода. Необходимо отметить, что вопрос этот поставлен на обсуждение также и другими исследователями. Так, например, А. Рабинович и В. Каргин[1]) при изучении пригодности хингидронного электрода для электрометрического титрования подвергают сомнению правильность показаний этого электрода при значениях pH свыше 6,0.

С другой стороны, самое наличие значительных ошибок при различной дозировке хингидрона ставит под сомнение метод его приготовления. Вполне вероятно, что причиной этих ошибок является присутствие в хингидроне по Biilmann'y и Lund'y примесей, обнаруживающих физико-химическую активность и имеющих кислую реакцию, которая с увеличением количества добавляемого препарата сказывается более отчетливо и влияет на увеличение

Лабораторная дестиллированная вода. *Таблица 8.*

№ опыта	Сухих веществ Бр.	Температура	Количество хингидрона в гр. на 15 кб. см. раствора	Потенциал вольт	Значение pH	Изменение реакции в единицах pH
1		18°	0.0012	0,0951	6,18	
			0,0113	0,0706	6,61	
			0,0255	0,0722	6,58	
			0,0550	0,0714	6,59	
			0,0993	0,0721	6,58	
			0,3051	0,0723	6,58	+0,40

[1]) О применении хингидронного электрода при электрометрическом титровании. Сборник работ химического института имени Карпова, посвященный директору института А. Н. Баху. Москва, 1927 г. Изд. НТУ ВСНХ.

концентрации водородных ионов исследуемого раствора. А. Рабинович и В. Каргин замечают, что в продажных препаратах хингидрона могут присутствовать примеси органических кислот—продуктов дальнейшего окисления хингидрона. Однако, во всех литературных источниках, трактующих о методике применения хингидронного метода, нет никаких указаний о необходимости дальнейшего рафинирования приготовленного по Biilmann'y и Lund'y хингидрона.

На основании этого нами была проведена еще одна серия аналогичных определений, причем применяемый при исследованиях хиндгидрон был дополнительно дважды перекристаллизован из ректификованного спирта с целью очистки его от посторонних примесей. Все остальные условия опытов оставались прежними. Полученные нами результаты второй серии опытов систематизированы в таблицах 8—13.

Рафинадный клерс. *Таблица 9.*

№ опыта	Сухих веществ Бр.	Температура	Количество хингидрона в гр. на 15 кб. см. раствора	Потенциал вольт	Значение pH	Изменение реакции в единицах pH
1	27,3	20°	0,0014	0,0904	6,24	
			0,0158	0,0918	6,22	
			0,0550	0,0899	6,25	
			0,0999	0,0875	6,29	
			0,2928	0,0863	6,31	+0,07
2	28,2	20°	0,0013	0,2568	3,38	
			0,0130	0,2778	3,02	
			0,0551	0,2788	3,00	
			0,0945	0,2801	2,98	
			0,2950	0,2805	2,97	0,41

Раствор тростникового сахара-сырца. *Таблица 10.*

№ опыта	Сухих веществ Бр.	Температура	Количество хингидрона в гр. на 15 кб. см. раствора	Потенциал вольт	Значение pH	Изменение реакции в единицах pH
2	17,7	20°	0,0010	0,1244	5,66	
			0,0150	0,1271	5,61	
			0,0489	0,1284	5,59	
			0,0996	0,1292	5,57	
			0,2948	0,1293	5,57	0,09
3	34,8	18°	0,0014	0,2000	4,38	
			0,0112	0,2149	4,12	
			0,0482	0,2161	4,10	
			0,1091	0,2169	4,09	
			0,3101	0,2173	4,08	0,30

Темный оттек I подлумпа. *Таблица 11.*

№ опыта	Сухих веществ Бр.	Температура	Количество хингидрона в гр. на 15 кб. см. раствора	Потенциал вольт	Значение pH	Изменение реакции в единицах pH
1	2,0	20°	0,0010	0,0773	6,47	
			0,0178	0,0802	6,42	
			0,0492	0,0792	6,43	
			0,0948	0,0783	6,45	
			0,3093	0,0779	6,46	0,01

Пятока. *Таблица 12.*

№ опыта	Сухих веществ Бр.	Температура	Количество хингидрона в гр. на 15 кб. см. раствора	Потенциал вольт	Значение pH	Изменение реакции в единицах pH
1	3,7	20°	0,0011	0,0532	6,88	
			0,0149	0,0576	6,81	
			0,0464	0,0580	6,80	
			0,1043	0,0588	6,79	
			0,2978	0,0592	6,78	0,10
2	3,7	20°	0,0012	0,1552	5,13	
			0,0110	0,1563	5,11	
			0,0558	0,1564	5,11	
			0,1105	0,1582	5,07	
			0,3027	0,1588	5,06	0,07
3	3,7	20°	0,0014	0,2282	3,87	
			0,0141	0,2293	3,85	
			0,0489	0,2305	3,83	
			0,0973	0,2312	3,82	
			0,2921	0,2319	3,81	0,06
4	12,9	20°	0,0014	0,1251	5,64	
			0,0131	0,1399	5,39	
			0,0518	0,1415	5,36	
			0,1167	0,1422	5,35	
			0,3020	0,1429	5,34	0,30
5	28,6	20°	0,0014	0,0554	6,84	
			0,0126	0,0845	6,34	
			0,0556	0,0923	6,21	
			0,0969	0,0921	6,21	
			0,3219	0,0946	6,17	0,67
6	28,6	20°	0,0013	0,1533	5,16	
			0,0121	0,1558	5,12	
			0,0470	0,1713	4,85	
			0,0970	0,1682	4,90	
			0,2945	0,1689	4,89	0,27

Буферный раствор. *Таблица 13.*

№ опыта	Сухих веществ Бр.	Температура	Количество хингидрона в гр. на 15 кб. см. раствора	Потенциал вольт	Значение pH	Изменение реакции в единицах pH
1		20°	0,0012	0,1771	4,75	
			0,0189	0,1789	4,72	
			0,0566	0,1789	4,72	
			0,1254	0,1790	4,72	0,03
			0,3049	0,1790	4,72	

Приведенные в таблицах 8 — 13 результаты наших опытов показывают, что изменение значений pH различных продуктов в зависимости от количества добавляемого к раствору кристаллического хингидрона, дважды перекристаллизованного из спирта, выражено значительно меньше, чем при хингидроне, приготовленном обычным способом. При этом изменение реакции растворов при добавлении все возрастающих количеств хингидрона идет не только в сторону увеличения кислотности, но также в некоторых случаях в сторону возрастания значений pH (дестиллированная вода, рафинадный клерс).

Из этих же результатов видно, что при количестве добавляемого хингидрона ~ 0,001 гр. на 15 кб. см. раствора полученное значение pH во многих случаях значительно расходится с последующими значениями, находящимися между собой в большинстве случаев в приблизительном соответствии. Это обстоятельство дает нам право заключить, что количество хингидрона в ~ 0,001 гр. на 15 кб. см. раствора является недостаточным, а при употреблении количеств дважды перекристаллизованного хингидрона от 0,01 гр. и выше результаты определения в большинстве получаются достаточно согласованными между собой. Расхождение тут достигает лишь сотых долей значений pH, что находится, пожалуй, в пределах ошибки самого опыта при нашей установке. Лишь при исследовании растворов патоки высокой концентрации (28,6% сухих веществ) ошибка от изменения количества добавляемого хингидрона достигает несколько ощутительной величины.

Для лучшего иллюстрирования полученных нами результатов мы приводим графическое изображение накопленных опытным путем данных (см. диаграммы рис. 1, 2, 3, 4, 5 и 6.) По оси абсцисс на этих диаграммах отложено

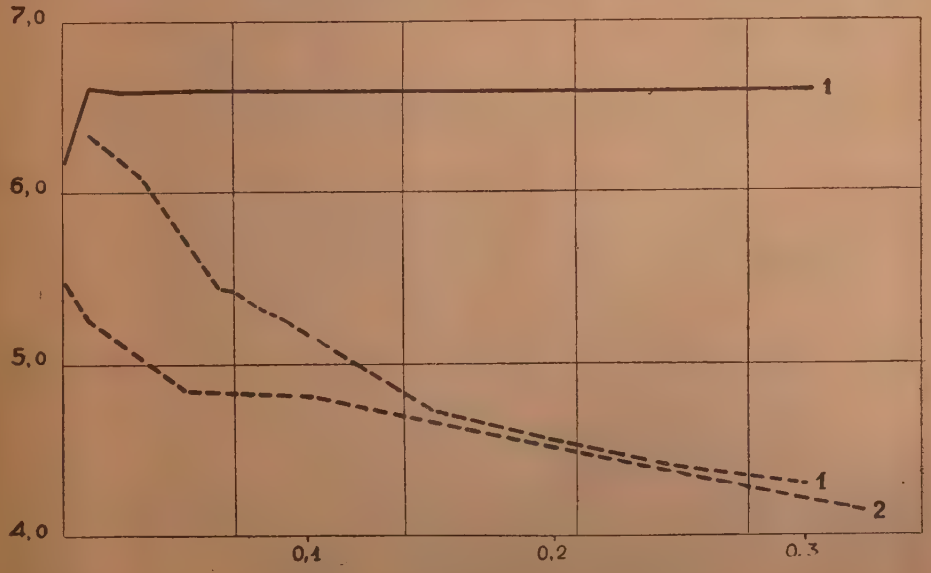

Рис. 1. Дестиллированная вода.

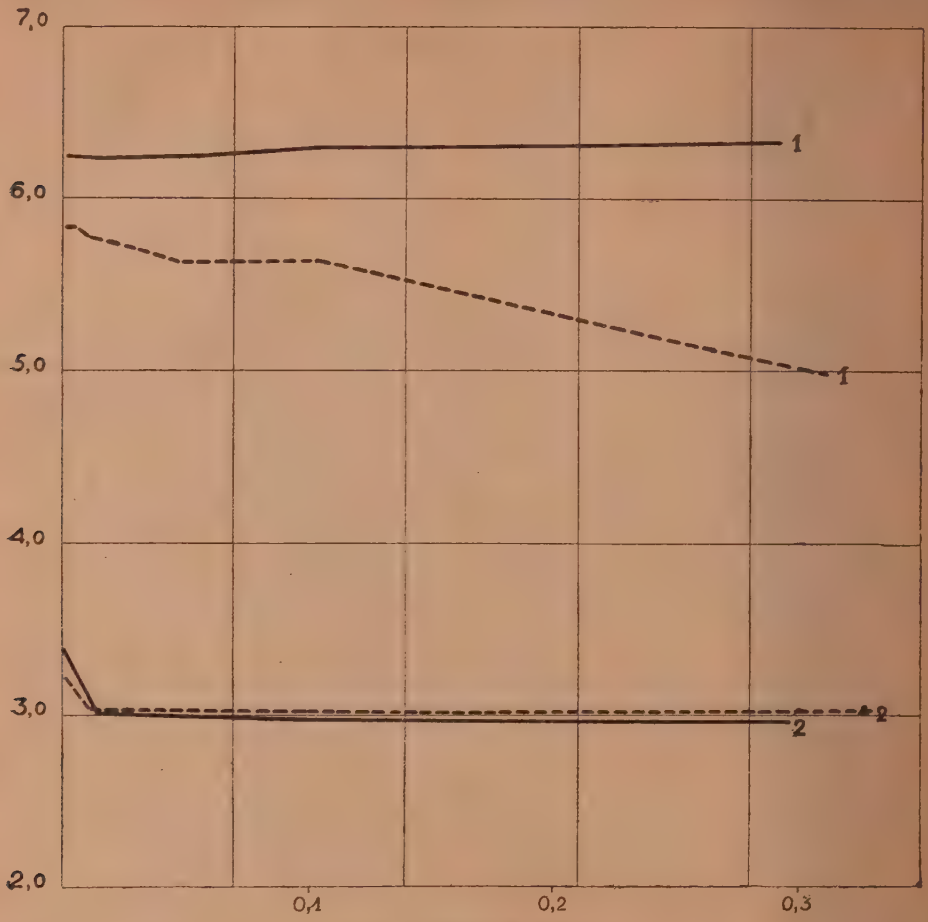

Рис. 2. Рафинадный клерс.

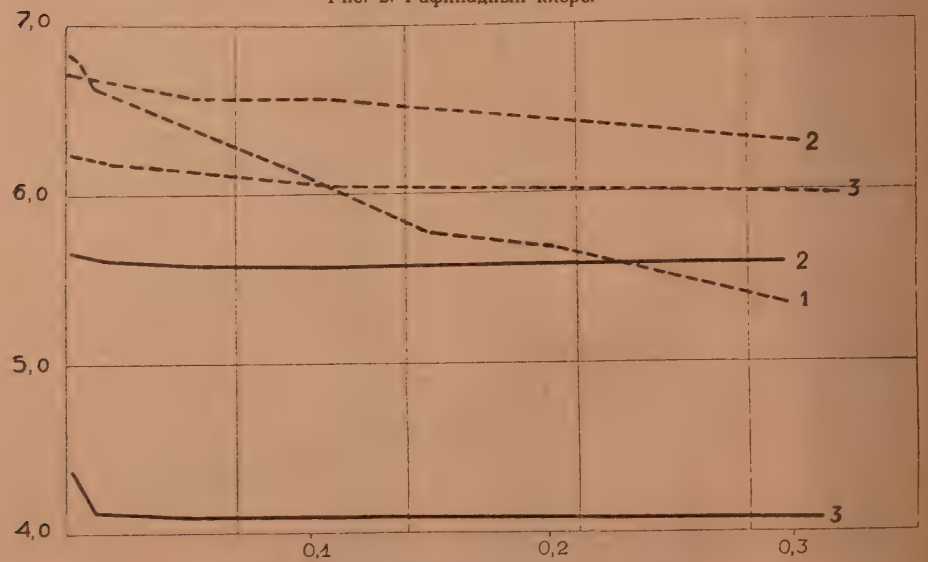

Рис. 2. Растворы тростникового сахара-сырца.

оличество добавляемого хингидрона в граммах, по оси ординат—значения $_{\text{к}}^{\text{р}}$H. Пунктирные кривые соответствуют опытам с неочищенным хингидро-

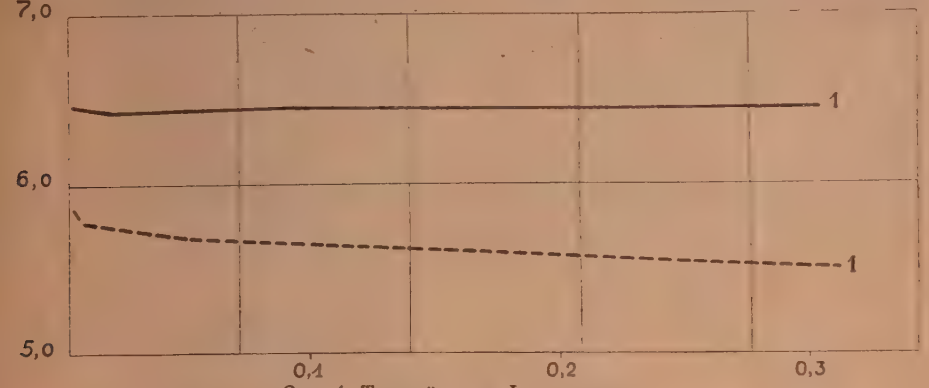

Рис. 4. Темный оттек I-го подлумпа.

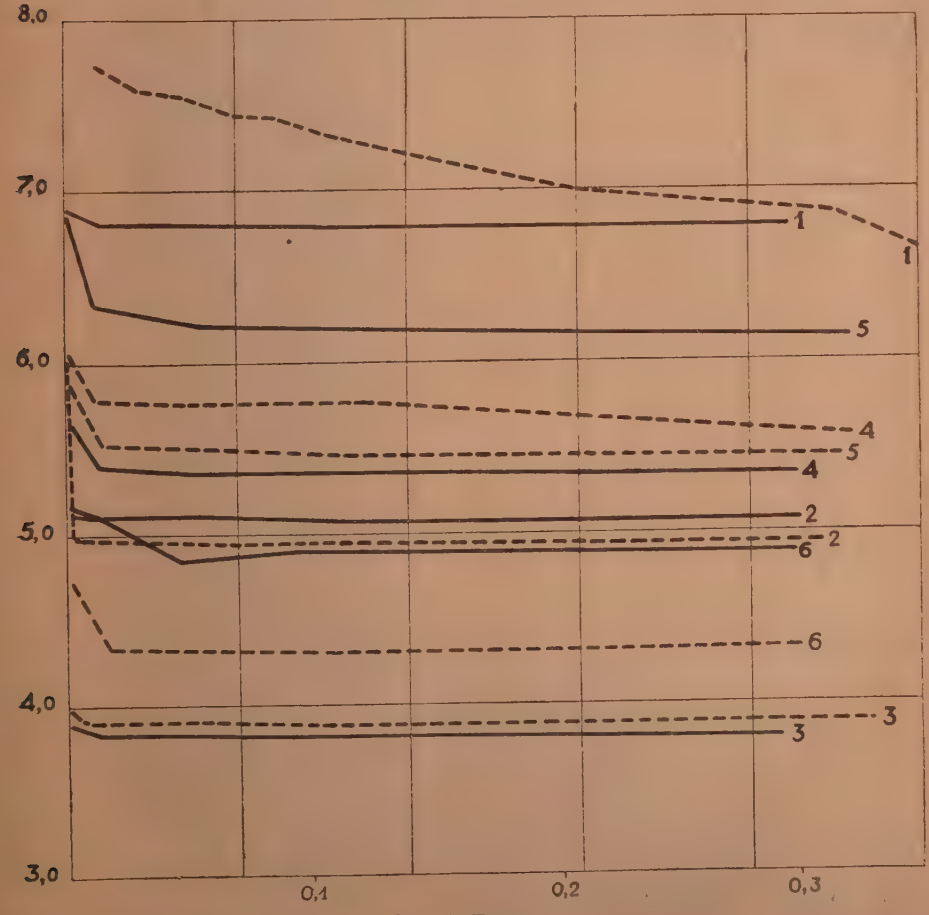

Рис. 5. Патока.

ном, сплошные—опытам с перекристаллизованным хингидроном. Цифры около кривых соответствуют номерам опытов по табл. 2—13.

Из совокупности всего проработанного нами и представленного выше материала по вопросу о влиянии качества и количества хингидрона на результат измерений значений pH сахарных продуктов можно заключить:

1. Применяемый для определения значений pH кристаллический хингидрон, приготовленный по предписаниям Biilmann'a и Lund'a, перед употреблением должен быть обязательно перекристаллизованным из ректификованного

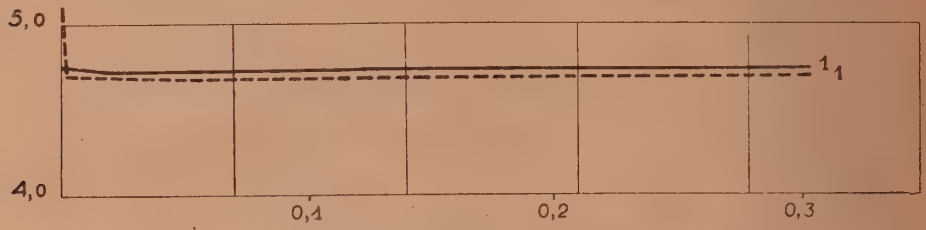

Рис. 6. Буферный раствор.

спирта. Невыполнение этого требования может повлечь за собой значительные ошибки, в особенности при приблизительной дозировке хингидрона.

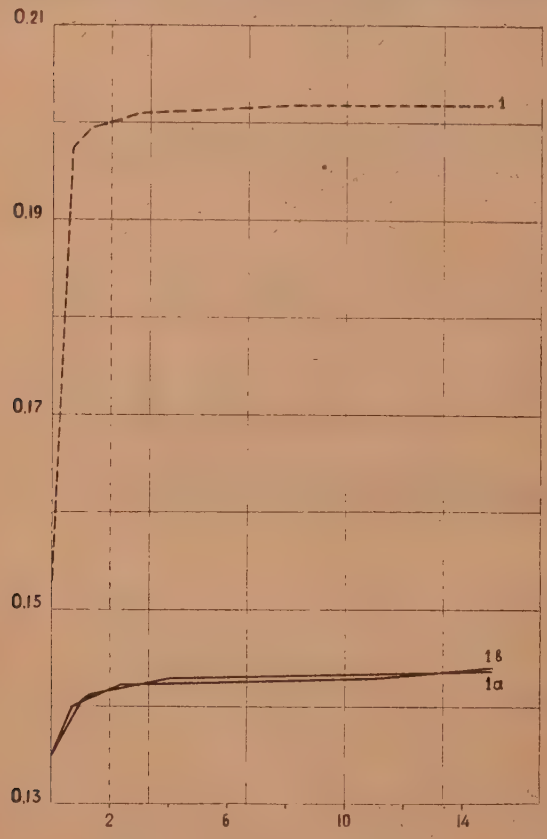

Рис. 7. Дестиллированная вода.

2. При определении значений pH сахарных продуктов хингидронным методом необходимо добавлять хингидрон к раствору с таким расчетом, чтобы количество его было не меньше 0,01 гр. на 15 кб. см. Избыток правильно приготовленного хингидрона, вообще говоря, в большинстве случаев не является источником ошибок.

В дальнейшем нами был подвергнут экспериментальной проверке другой методологический момент хингидронного способа—время, потребное для установления потенциала хингидронно-каломельного элемента. Для этой цели через каждые 20 секунд нами делались отсчеты потенциалов при добавлении хингидрона к растворам сахарных продуктов. Опыты проведены с различными продуктами различной концентрации при неочищенном и перекристаллизованном хингидроне, добавляемом в различных количествах (большее количество ~ 0,08 гр. и меньшее ~ 0,01 гр.) Количество раствора, аналогично предыдущему, бралось во всех опытах одно и то же (15 кб. см.).

К сожалению, по техническим условиям мы не в состоянии привести тут полностью, в виде соответствующих таблиц, весь тот обширный экспериментальный материал, который

накоплен нами по данному вопросу[1]), а ограничиваемся лишь графическим изображением результатов наших опытов (см. диаграммы рис. 7, 8, 9, 10, 11 и 12).

На этих диаграммах изображены кривые установки потенциала хингидронного электрода для отдельных продуктов, в зависимости от времени и качества хингидрона. По оси абсцисс отложено время, по оси ординат — потенциал хингидронно-каломельного элемента в вольтах. Кривые обозначены нумерами соответствующих опытов. Индексы *a* и *b* указывают соответственно на большее или меньшее количество добавляемого хингидрона. Пунктирные кривые относятся к опытам с неочищенным хингидроном, сплошные — к опытам с дважды перекристаллизованным из спирта. Вертикальным пунктиром отмечен двухминутный период времени, который обычно считается оптимальным для установления потенциала. Весь приведенный материал дает возможность сделать ряд интересных выводов, сводящихся к следующему:

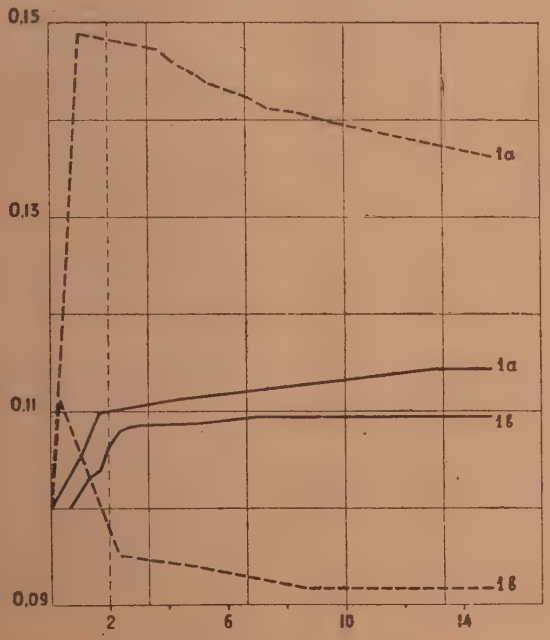

Рис. 8. Рафинадный клерс.

1. Для установления постоянного потенциала хингидронно-каломельного элемента необходим некоторый промежуток времени после прибавления хингидрона к исследуемой жидкости.

2. В большинстве наших опытов при применении неочищенного перекристаллизацией хингидрона, потенциал хингидронно-каломельного элемента сначала быстро возрастает, доходя до некоторого максимума, а затем начинает постепенно падать (см. кривые для рафинадного клерса, раствора тростникового сахара, темного оттека I подлумпа, опыты 1*a* и 1*b* для патоки). При этом максимум потенциала достигается в промежуток времени, меньший, чем две минуты. Отмеченной закономерности несколько не соответствуют результаты опыта с дестиллированной водой, с буферной смесью и опытов 2 и 3 с патокой, при которых потенциал после установки в дальнейшем остается постоянным.

---

[1]) Для сведения желающих ознакомиться с цифровыми результатами наших опытов сообщаем, что полная рукопись настоящего исследования хранится в библиотеке УНИС'а.

3. При опытах с неочищенным хингидроном опять же заметна разница в абсолютных значениях потенциала, а, следовательно, и в значениях pH при применении различных количеств хингидрона. При этом наблюдается повышение кислотности от избытка хингидрона. Последнее, при наличии кислотных примесей в неочищенном хингидроне, вполне понятно и объяснимо. Отмеченное расхождение ярче выражено в продуктах с меньшим буферным действием, которые легче меняют свою

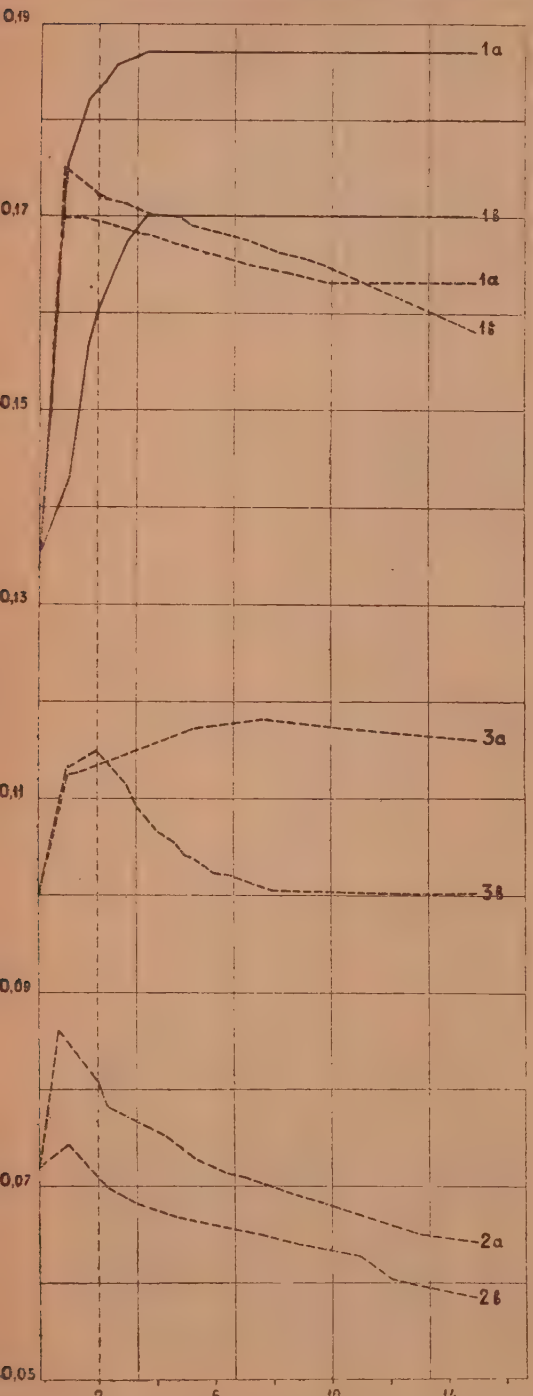

Рис. 9. Растворы тростникового сахара-сырца.

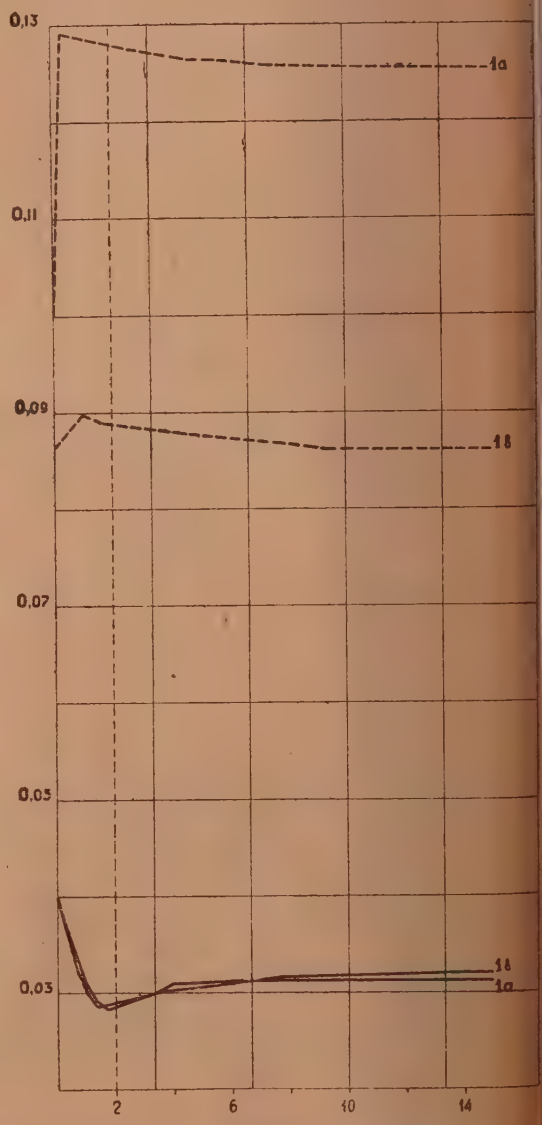

Рис. 10. Темный оттек I-го подлумпа.

концентрацию водородных ионов от прибавления незначительных количеств кислоты или щелочи.

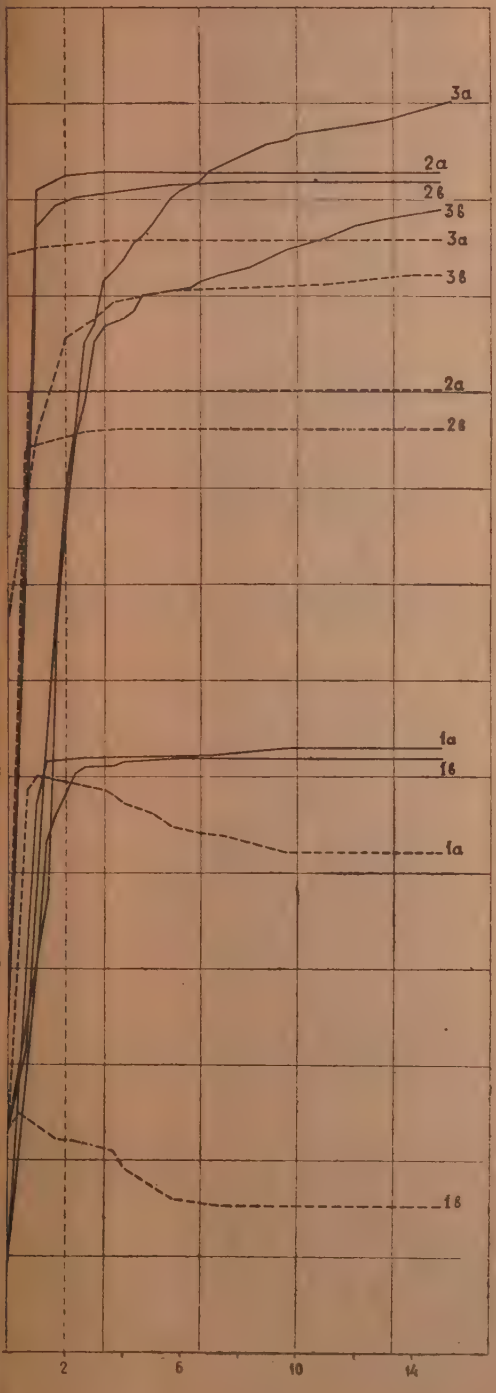

Рис. 11. Патока.

4. При опытах с дважды перекристаллизованным из спирта хингидроном потенциал хингидронно-каломельного элемента для всех испытанных продуктов устанавливается гораздо определеннее. Время, потребное для окончательного установления потенциала для разных продуктов различно. Однако, в большинстве случаев оно больше, чем рекомендуемые две минуты (см. кривые). Разница в абсолютных значениях потенциала при добавлении различного количества перекристаллизованного хингидрона по большей части незначительна, что свидетельствует о минимальных количествах вредных примесей в препарате хингидрона.

5. Все проделанные нами опыты, прежде всего, еще раз подтверждают полную невозможность пользоваться при определении значений pH продуктов сахарного производства хингидроном, приготовленным по Biilmann'y и Lund'y без дополнительной двойной перекристаллизации, а также ставят под сомнение двухминутный срок для установки потенциала, который оказывается недостаточным. Необходимо выявлять для каждого продукта и каждой концентрации тот промежуток времени, втечение которого потенциал хингидронно-каломельного элемента устанавливается целиком, а пока таких исчерпывающих данных еще не накопится, нужно делать втечение первых пяти

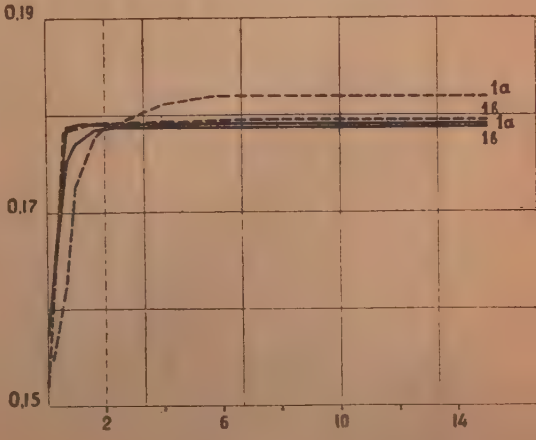

Рис. 12. Буферный раствор.

минут после прибавления хингидрона ряд отсчетов для проверки установки потенциала, чтобы при точных работах избежать возможных, вскрытых нами в настоящем исследовании, источников ошибок.

В заключение всех описанных нами выше опытов, имевших целью вскрытие некоторых методологических ошибок хингидронного метода определения значений pH, нами был проделан целый ряд сравнительных исследований одних и тех же продуктов различными способами. Значения pH определялись старым хингидронным методом, которым мы пользовались при исследованиях, сведенных в таблице 1, новым хингидронным методом, видоизмененным на основании проделанной нами настоящей работы, а также проверялись водородным методом, результаты которого мы принимали за наиболее отвечающие действительности.

Чтобы не загружать статью этими проверочными данными, мы не приводим здесь полностью результатов наших заключительных опытов, а ограничиваемся лишь общими выводами, сводящимися к следующему:

1. Значения pH продуктов сахарного производства, найденные хингидронным методом с уточненной нами методикой, в большинстве случаев весьма мало отличаются от таковых, найденных водородным методом.

2. Значения pH, определенные хингидронным методом по существовавшим до сих пор старым методологическим предписаниям, по своей абсолютной величине нередко значительно отличаются от значений pH тех же продуктов, определенных водородным методом, или хингидронным с уточненной методикой.

Some Sources of Error in Quinhydrone pH-Determination of Sugar House Products.

by B. G. Savinov and E. P. Kosheverova.

(The Physico-Chemical Laboratory of the Scientific Research Institute on Sugar Industry of Ukraina).

Summary.

Determination of pH-values by the quinhydrone method is not complicated. Therefore one aims to introduce this method into the sugar industry too for products, the pH-values of which do not rise beyond 8,0. The first principles of this method lie in the following 1^0. To some quantity of liquid a little of quinhydrone is added for determination. 2^0. Quinhydrone is prepared to Biilmann and Lund from ferric ammonium alum and hydroquinone after which follows a washing out with cold water. 3^0. The potential of quinhydrone electrode is fixed two minutes after the quinhydrone has been added.

In most cases our comparative determinations of the pH-values of sugar-house products by hydrogen and quinhydrone electrodes proved no coincidence whatever among one another. That is why we found the above recorded methodological presuppositions rather doubtful and they have been put to experimental tests, which proved that:

1^0. If applying for determination purposes quinhydrone to Biilmann and Lund without a following. double re-crystallisation from rectified alcohol, then the superflux of the added quinhydrone considerably alters the results of determination towards acidity whereby the error may be of great importance. By such method of work, the potential of quinhydrone electrode drops rapidly.

2^0. But if one applies quinhydrone after having it twice recrystallised from rectified alcohol, then its superflux will have no great influence upon the determination results. Here, the electrode potential after being fixed, remains constant.

3^0. The best is when determining the pH-values to hold exact doses of quinhydrone. As minimal quantity we recommend 0,01 grammes per 15 cc. of solution.

4⁰. For different products the potential of quinhydrone electrode is fixed at different terms. This has to be taken in consideration and a whole range of control determinations are to be done. If the readings are always done 2 minutes after quinhydrone has been added it may cause some error.

5⁰. The comparative experiments performed by us on pH-values determinations following the hydrogen method and the quinhydrone method, improved by us, have given practical coincident results.

(Получена редакцией 20 января 1930 г.)

Новые методы органического анализа.

H. Ter Meulen, I. Heslinga.

(Сокращенный перевод с немецкого С. А. Костро).

Определение углерода и водорода посредством сожжения.

Если какое нибудь органическое соединение приводится в соприкосновение с нагретым MnO_2 при достаточном доступе воздуха, то такое вещество сгорает нацело. Часто достаточно для этого температуры 250⁰, но с большей уверенностью полнота сожжения достигается при поднятии температуры до 400—450⁰. Исключение представляют галлоидные соединения, так как вначале образующиеся свободные галлоиды, частично соединяясь с MnO_2, переводят его в неактивную форму. Если-же галлоид сейчас-же связывается, как это бывает с PbO_2, то и при этих соединениях происходит количественное сгорание.

Во время процесса сожжения MnO_2 восстановляется по преимуществу в Mn_3O_4, при малом доступе воздуха может образоватся даже MnO. MnO_2 действует отчасти как катализатор. В тех случаях, когда количество кислорода, которое она выделяет, меньше, чем это требуется для полноты сожжения, дополнительное количество кислорода может быть доставлено при пропускании воздуха.

Обычно определение производится в сжигательной трубке. Взвешенное вещество нагревается в платиновой лодочке. Образующиеся газы и пары проходят над нагретым MnO_2 (если нужно, то смешанным с PbO_2) и образовавшаяся вода и углекислота улавливаются обыкновенным способом. Пропускать кислород через трубку нет необходимости, достаточно ограничиться струей воздуха. Тем не менее, надо иметь в виду, что катализатор не так быстро будет использован, если к воздуху прибавлять еще некоторое количество кислорода.

Катализатор лучше всего готовится посредством окисления $MnSO_4$ (3 мол.) в азотно-кислом растворе с $KMnO_4$ (2 мол. [1]). MnO_2 декантируется промыванием горячей водой, сушится и еще полчаса нагревается на песчаной бане до 300⁰.

Аппарат, которым пользуются для анализа, изображен на рис. 1. AB представляет сжигательную трубку длиною в 32 см. и диаметром в 0,8 см. В случае необходимости можно пользоваться тугоплавким стеклом, но лучше, если брать для этой цели трубку из прозрачного кварца. C—цилиндрическая печь, сделанная из алюминиевой жести с двумя приставными крышками; как печь, так и крышки покрыты азбестовым картоном. Внизу в печке находится посередине отверстие в 2 см. и наверху два отверстия в 1 см. в диаметре. Для нагревания служит горелка с маленьким пламенем, которая ставится под отверстие.

Газообразные продукты сожжения, обогревая на своем пути трубку, выходят через верхнее отверстие. Кусочки азбестового картона, прикрепленные снизу под трубкой для сожжения, предохраняют от непосредственного действия пламени. Азотный термометр указывает температуру, которую можно сравнительно маленьким пламенем довести до 400⁰ и поддерживать на той же степени. Для некоторых высококипящих веществ температуру иногда желательно подымать до 450⁰; но не следует подымать температуру выше, так как MnO_2 при 450⁰ заметно разлагается с образованием кислорода.

Газгольдер F наполняется воздухом или смесью воздуха с кислородом; через трубку f его соединяют с водопроводным краном. Если его открывают со скоростью счета отдельных пузырьков, то получается струя газа желаемой скорости. Газ очищают и сушат, пропуская через концентрированные растворы едкого калия через *U*-образные трубки, наполненные натронной известью и хлористым кальцием. Затем пропускают концентрированную серную кислоту и опять через *U*-образную трубку с хлористым кальцием.

В платиновой лодочке, обозначенной на рисунке Pt, находится исследуемое вещество; ab—представляет слой MnO_2, в 6 см. длиной, закрытый с обоих концов азбестовой пробкой. Целесообразно перед употреблением эти пробки прокалить, так как азбест при 400⁰ хотя и

[1]) Frl. I. C. M. Sauerbier. Chem. Weekbl. 1926. S. 168.

очень медленно, но все-же отдает воду. K—представляет собою медную гильзу, которая надета на трубку для сожжения и служит для обогревания правой части трубки, с тем, чтобы здесь не конденсировалась вода.

Для поглощения сжигаемых продуктов служат: трубка с зернистым хлористым кальцием, U-трубка наполовину наполненная стеклянными бусами и 50% раствором KOH, и U-трубка с натронной известью и хлористым кальцием. Вместо KOH для поглощения углекислоты можно также применять натронную известь. Кали-аппарат имеет то преимущество, что его можно быстро наполнить и опорожнить посредством пипетки и, кроме того, на нем возможно определять скорость протекания газа. Хлоркальциевая трубка в той части, которая сочленена с пробкой, содержит платиновую спираль, другой конец которой, после окончания сожжения, нагревается с целью отгонки сконденсировавшейся воды, но нагревание ведется так, чтобы не затронуть вещества пробки.

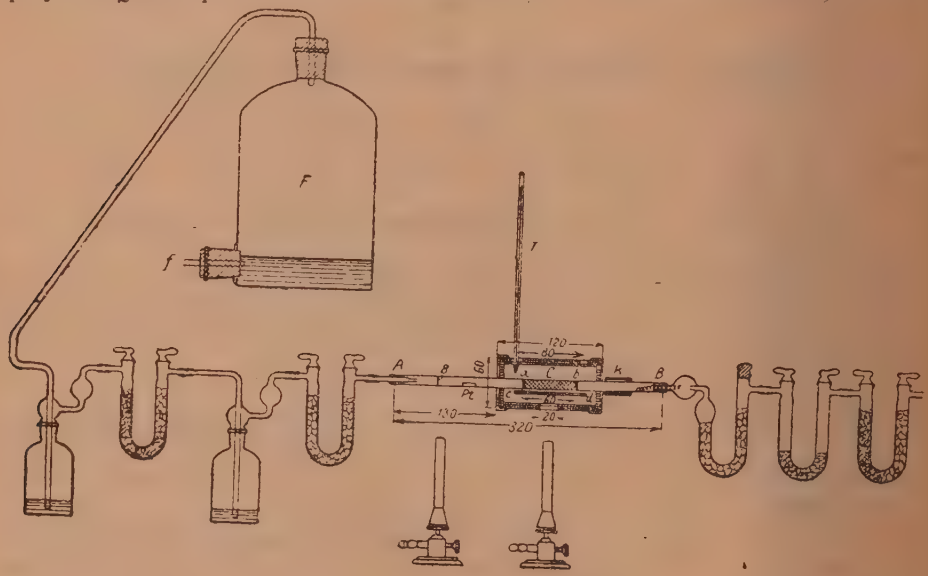

Рис. 1.

Для проведения анализа с тем веществом, которое не содержит в себе серы, азота и галлоидов, вводят в трубку для сожжения между азбестовыми пробками 5 гр. MnO_2. Затем нагревают печь до желательной температуры и пропускают через трубку очищенную струю воздуха (или смесь воздуха с кислородом) со скоростью четырех пузырьков в секунду. Так как уже в процессе приготовления MnO_2 была уже достаточно высушена, то трубка за 10 минут прогрева становится совершенно просушенной и лишенной воды. Это контролируется посредством хлор-кальциевой трубки, которая присоединяется позади сжигательной трубки; для той же цели можно брать и другие абсорбционные трубки, постоянство веса которых уже установлено. Если при каком нибудь определенном катализаторе замечено, что он по истечении десяти минут не отдает больше воды, то в дальнейшем можно пользоваться той же продолжительностью предварительного прогрева, не пользуясь для этой цели установкой контролирующих аппаратов.

Как только убеждаются, что трубка свободна от влаги, вносят в платиновой лодочке отвешенное вещество и устанавливают ее на расстояния 2 см. от печи. В большинстве случаев достаточна навеска в 50 мгр. MnO_2 тогда не так скоро расходуется. Навеску берут больше только в том случае, если предполагают незначительное содержание водорода. Для нагревания вещества ставят горелку с маленьким пламенем под трубку между пробками и лодочкой и постепенно передвигают ее слева направо. При сожжении легко-летучих веществ нагревание должно производиться с большой осторожностью. Для большинства веществ в той части трубки, которая нагрета до 400—450°, обычно образование угля не имеет места. Однако, в случаях его появления сожжение нужно производить при более высокой температуре. Для этого к концу анализа передвигают печку направо до азбестовой пробки и нагревают черное место трубки посредством горелки Т е к л ю. В этом случае оказывает хорошую услугу кварцевая трубка, так как нет опасения, что она в этих условиях размягчится. Также и платиновую лодочку, если она содержит уголь, следует некоторое время прокалить. При окончании анализа никогда не надо забывать проверить путем передвижения печки, не образовался ли углерод. После полного сожжения пропускается еще раз более быстрая струя воздуха. Затем снимают поглотительные аппараты, устанавливают в весовой комнате для выравнивания температуры и взвешивают их с открытыми кранами.

Так как процесс сожжения продолжается всего 15—25 минут, а на удаление воды из трубки уходит весьма мало времени, то с одним таким аппаратом можно ежедневно произвести пять определений. Можно одновременно пользоваться двумя аппаратами, поставленными рядом. Одно наполнение трубки большею частью достаточно для пяти анализов, если пользуются только одною струею воздуха; при пользовании в анализе кислородом, катализатор может служить гораздо больше. После каждого анилиза надо обращать внимание на цвет содержимого трубки, что производится посредством передвижения печки. Использованная часть имеет желто-коричневый цвет, а неиспользованная—черный. Когда $^2/_3$ наполнения использованы, эту часть вытряхивают из трубки и заменяют свеже приготовленным MnO_2, которое опять замыкается прокаленной азбестовой пробкой. Использованная масса извлекается разбавленной серной кислотой и затем снова превращается в MnO_2.

При анализе галлоидно-содержащих веществ применяют, как это было вначале упомянуто, вместо MnO_2 смесь из MnO_2 и PbO_2, взятых в одинаковом количестве. Перекись свинца удерживает галлоиды. В остальном поступают таким же образом, как изложено выше. При наличии галлоидов содержимое трубки расходуется не так быстро, как обычно. Это объясняется тем, что галлоиды обладают катализирующей активностью. Для анализа серу-содержащих веществ производят также небольшое изменение, так как при обычном способе работы из трубки уносился бы SO_2, что в результате дало бы большее количество C и H. Прибавление PbO_2 к MnO_2 не устраняет этот недостаток. Однако, посредством MnO_2 при низкой температуре можно совершенно удержать SO_2. Для этого трубка вставляется в печь настолько, чтобы наполненная часть ее, выступала на $1^1/_2$—2 см. Эта часть нагревается не выше 150—180° и тогда SO_2 полностью связывается. Металлическая гильза K должна окружать азбестовую пробку. Так как при сожжении серу-содержащих веществ MnO_2 сильно подвергается действию, то рекомендуется взять более длинный слой ее (18 см. вместо 6 см.) и примешивать к пропускаемому воздуху кислород. При одновременной наличности галлоидов к MnO_2 прибавляется еще PbO_2.

При сожжении азот-содержащих веществ необходимо принять мѣры к удерживанию окислов азота. При этом можно употребить устройство аппарата, как его делают при анализах серу-содержащих соединений. В виду того, что при 160° начинается разложение азотно-кислого марганца, то MnO_2 в выступающей из печки части трубки заменяется PbO_2. Часть слоя *a b* (2 см.) заполняют PbO_2, часть *b* с MnO_2. Медная гильза и тут окружает азбестовую пробку (рис. 2). При наличности в веществе еще и серы увеличивают слой MnO_2, если же одновременно присутствуют галлоиды, то для наполнения трубки применяется смесь из MnO_2 и PbO_2.

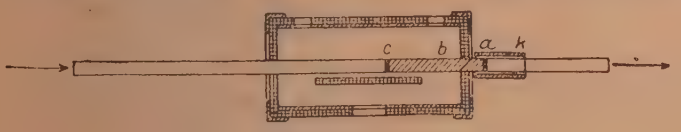

Рис. 2.

Если азотсодержащее вещество обугливается в той части трубки, которая находится в печи перед наполнением, то печь нельзя передвигать вправо, так как при этом мог бы разложиться образовавшийся свинцовый нитрат. Для контроля и для сжигания угля печь передвигают влево до самого конца. Жидкие вещества взвешиваются в маленькой стеклянной трубочке с открытым капилярным концом. Предварительно взвешенная стеклянная трубочка слабо нагревается, конец погружается в жидкость, которая по охлаждении всасывается в трубку.

a. Определение кислорода в соединении с углеродом, водородом и кислородом посредством гидрирования.

Принцип этого метода покоится на том, что кислород органического соединения при достаточном гидрировании переходит в воду, которая улавливается хлористым кальцием и взвешивается. Чтобы осуществить гидрирование, вещество накаливается в трубке, через которую пропускают струю водорода. Продукты сухой перегонки приходят вначале в соприкосновение с накаленной плотной массой, вследствие чего они разлагаются с образованием воды, углекислоты, окиси углерода и простейших углеводородов. Эта смесь затем проводится над слоем тонко-раздробленного никеля, который накален до 350° (в некоторых случаях и выше того[1]). Здесь происходит гидрирование по следующей схеме:

$$CO_2 + 4H = CH_4 + 2H_2O$$
$$\text{и } CO + 3H = CH_4 + H_2$$

Образующаяся вода собирается в хлоркальциевой трубке, позади которой включается еще одна с натронной известью трубка, так как небольшие количества углекислоты ускользают от гидрирования. По прибавлению в весе вычисляется количество кислорода.

Так как объект пересчета велик, то маленькая ошибка в весе вызовет довольно большую ошибку в результате. Поэтому необходимо не только точно взвешивать, но также с большой осторожностью нужно избегать всяких, даже незначительных источников ошибок. Поэтому, для

[1]) Sabatier и Senderens. Comptes rendus 134 (1902), стр. 514 и 689.

работы должно даваться подробное предписание. Если кроме углерода, водорода и кислорода нет других элементов, пользуются аппаратом, указанным на рис. 3. *AB*—представляет трубку из прозрачного кварца, длиною 1 м., диаметром 1 см. с толщиной стенки в 1 мм. *C*—ящик

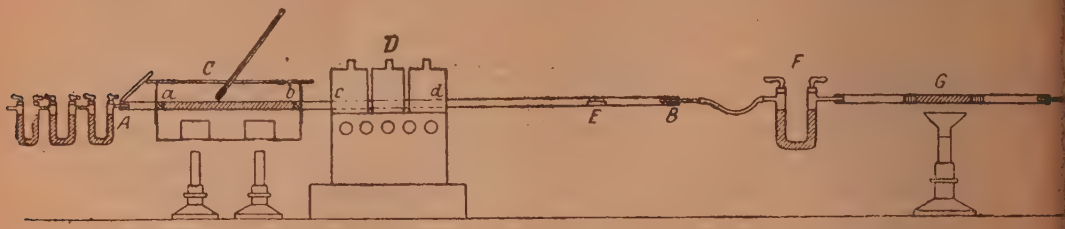

Рис. 3.

из азбестового картона, который будет описан ниже. *D*—флетчеровская печка с пятью горелками. В трубке между *a* и *b* находится тонко раздробленный никель, смешанный с азбестом. Между *c* и *d* чистый азбест. *E*—фарфоровая лодочка, в которую помещают взвешенное вещество. В пробуравленной пробке, около *B*, находится стеклянная трубка с оттянутым концом, соединяющимся каучуком с хлорокальциевой трубкой *F*. Последняя находится в стакане с водой для поддержания постоянной температуры. *G*—кварцевая трубка, в середине которой насыпается платиновый азбест на протяжении 10 см. и которая нагревается передвижной горелкой. Цель этой трубки заключается в удалении следов кислорода, который еще может находиться в водороде. Водород получается в аппарате Киппа из цинка и разбавленной серной кислоты, его очищают тремя промывательными склянками с кислым и щелочным марганцево-кислым калием и серебряным сульфатом, высушивают посредством хлористого кальция и проводят затем через трубку *G*. При *A*—длинная кварцевая трубка соединяется с тремя *U*-трубками (две из них с хлористым кальцием, одна с натронной известью и хлористым кальцием). Последняя соединяется с аспиратором.

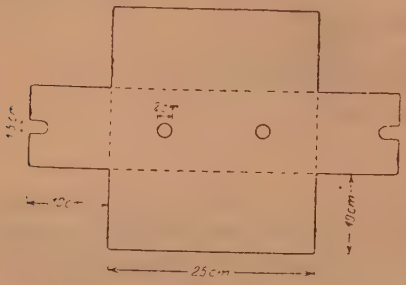

Рис. 4.

Платинированный азбест готовят из коротко-волокнистого азбеста, насыщенного 5% раствором платино-хлорно-водородной кислоты, который после сушки прокаливают. Никельный катализатор приготовляется так: берется одна часть коротко-волокнистого азбеста (не содержащего железа) и две части не содержащей железа крайне тонко-размельченной окиси никеля и наполняют этой смесью закрываемую склянку с широким горлышком.

Восстановление окиси никеля в никель производят в той трубке, которая служит для анализа. Нагревание происходит в азбестном ящике, который можно легко готовить следующим образом: кусок азбестного картона вырезывается по фигуре *e*, которая указана на рис. 4; все размеры указаны в см.

Дырочки на дне пробуравливаются острым буравом. Затем хорошенько смоченный картон загибают по линиям, указанным пунктиром. Четырьмя соединительными пластинкам из тонкой медной жести достигается нужное скрепление. Рис. 5 показывает способ скрепления. Они прикрепляются согласно пунктирным линиям.

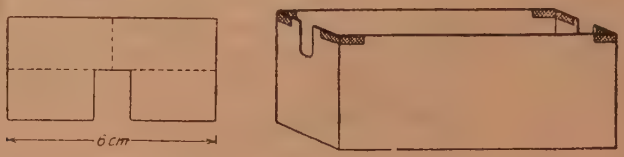

Рис. 5.

Для крышки употребляют прямоугольный кусок азбестного картона 28 × 12 см. с отверстием в 2 см. посередине. Изготовленными из азбестного картона двумя рейтерами (рис. 6) закрывают отверстие над трубкой по обоим сторонам.

Азбестный ящик ставится на треножник, причем обращается внимание на то, чтобы отверстия были незакрыты; под каждым отверстием помещается Бунзеновская горелка.

Чтобы избежать неравномерного нагревания трубки, лежащей в ящике, над каждым отверстием в ящике помещаются два кусочка из азбестового картона, имеющих форму △. Рис. 7 представляет разрез ящика. Двумя маленькими горелками можно легко достигнуть внутри ящика 300—450° и поддерживать эту температуру на одном уровне.

Наполнение трубки производится следующим образом: сперва вдвигают пробку из длинного волокнистого азбеста, у *d* трубку держат вертикально и вводят нужное количество азбеста. Посредством второй азбестовой пробки азбест удерживается на своем месте. Таким же образом вводятся между двумя азбестными пробками от *a* до *b* смесь, состоящая из никельной окиси и азбеста. Смесь не должна быть прижатой, также азбестовые пробки не должны быть слишком плотными, чтобы ток га а не встретил большого сопротивления.

Трубка ставится на место, аппарат наполняют кислотой, соединяя его с аппаратом Киппа, заряженным мрамором и соляной кислотой. Последнее всегда следует исполнить во избежание взрыва, который может произойти при пропуске водорода в трубку, содержащую воздух, при наличности активной платины. После этого приводят в действие аппарат, добывающий водород, соединяют его с трубкой *G*, зажигают под ящиком *C* горелку и, регулируя ее, доводят температуру, приблизительно, до 350°. Втечение часа окись никкеля восстанавливается. Убеждаются в этом холодным часовым стеклышком, которое подводится к концу трубки у *A*; оно не должно при этом вспотеть. Затем трубку совершенно высушивают. Зажигают пламя под трубкой *G*, в флетчеровской печи. Одновременно накаливается также и кварцевая трубка между этой печью и *B*. Впродолжении этого времени оставляют пробуравленную пробку подле *A* в трубке, чтобы избежать проникновения воздуха в трубку. Заботятся также о том, чтобы эта трубка не нагревалась и сушилась умеренно, ставя кусочек азбестого картона и подпирая трубку у *A*, как это показано на рисунке. Для контроля просушки, в конце трубки через пробку вставляется взвешенная хлоркальциевая трубка. Спустя 10, минут ее взвешивают, предварительно заменив водород сухим воздухом, не содержащим углекислоты.

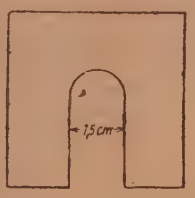

Рис. 6.

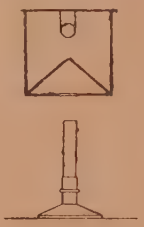

Рис. 7.

Рис. 8.

Анализ можно начинать, как только вес контрольной трубки достиг постоянного веса или если привес не превышает 0,1 мгр. Это достигается спустя $1^1/_2$—2 часа после начала восстановления при условии, что катализатор не содержит железа. Когда трубка стала совершенно сухой, соединяют хлоркальциевую и натронно-известковую трубки с кварцевой трубкой у *A*, соединяя при этом натронно-известковую трубку с аспиратором, который пока еще не приводится в действие. После этого в трубку вводится лодочка со взвешенным веществом (100—200 мгр.), избегая проникновения воздуха. Для этого увеличивают скорость водородного тока (рис. 8) и вытягивают пробку у *B* настолько, чтобы хватило пространства для введения лодочки,

Лодочку устанавливают на 10 см. от конца и вставляют пробку. Если анализу подвергается вещество, которое при обыкновенной температуре не улетучивается, то лодочка может быть введена в трубку до присоединения *U*-трубки у *A*. До присоединения *U*-трубки следует еще некоторое время пропускать водород. При жидкостях заменяют лодочку маленькой стеклянной трубкой, которая с одной стороны запаяна, с другой стороны вытянута в капиляр.

Приводят в действие аспиратор и подают водородный ток со скоростью двух пузырьков в секунду. Для нагревания вещества помещают между лодочкой и *B* маленькое пламя горелки и передвигают его медленно влево. Осуществление анализа всецело зависит от нагревания, которое должно быть равномерным и медленным. При быстром нагревании внезапно образуется больше газов, чем оно может гидрироваться находящимся в наличности водородом. Следствием этого является то, что вещество проходит катализатор, оставаясь неизмененным. Наличность возгона между *A* и катализатором является признаком, что анализ не удался. При некотором навыке не трудно определить нужную степень нагревания, что легче всего удается, если длинный кусок трубки выступает из флетчеровской печки. Для указанного количества вещества достаточно 1—$1^1/_2$ ч. Если последний остаток вещества перегнан в накаленный азбест, то ради безопасности прокаливают полным пламенем горелки Бунзена всю часть выступающей трубки, начиная с *B*. В большинстве случаев вещество оставляет много угля.

Когда гидрирование закончено, разъединяют *U*-трубки и взвешивают их, предварительно пропустив через них сухой, не содержащий углекислоты воздух, чтобы удалить водород. Образованная вода почти вся находится в первой хлоркальциевой трубке. Во второй *U*-трубке вес может прибавиться самое большее на несколько десятков мгр. Вес натронно-известковой трубки также увеличится лишь на незначительное количество мгр., если трубку медленно нагревали и катализатор был очень активен. Образование небольшого количества углекислоты не имеет значения. Количество кислорода устанавливают вычислением по весу воды и углекислоты.

Для того, чтобы приготовить аппарат для дальнейшей работы, надо удалить никельный азбест и накалить трубку в струе воздуха, чтобы сжечь уголь, который осел на стенке трубки и на азбесте. Затем опять наполняют трубку смесью, состоящей из азбеста и окиси никеля и восстанавливают ее в водородной струе, а затем прогоняют через трубку воздух, освобожденный от углекислоты. Результаты, которые получают при этом способе, весьма удовлетворительны. Разница вычисляемого количества при некотором навыке составит одну или две единицы первых десятичных знаков. Для предупреждения ошибок повторяем важнейшие правила.

В промывных склянках для водорода всегда должен находиться в достаточном количестве марганцево-кислый калий. Хлористый кальций, находящийся в трубке F, должен чаще заменяться новым, трубку же беречь от теплоизлучения. Пробки и затычки должны хорошо запираться. Окись никеля катализатора не должна содержать железа, иначе восстановление затянется. Пробка при *A* не должна удаляться ни при соединении, ни при разъединении *U*-трубки. Превращение вещества в газы должно происходить медленным и равномерным током.

б) В соединениях, содержащих азот.

Когда гидрируют, как описано выше, азотсодержащее вещество, то образующиеся газы в большинстве случаев содержат аммиак. Аммиака бывает немного, так как в зоне накаливания NH_3 диссоциируется на водород и азот; NH_3 может задерживаться в хлоркальциевой трубке и при подсчетах может быть подсчитан, как вода.

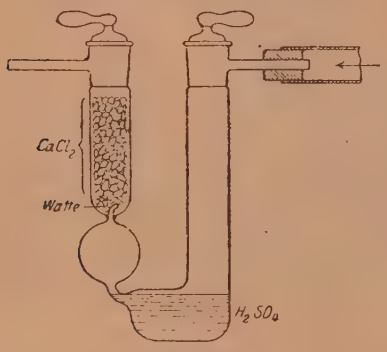

Рис. 9.

Это можно обойти, применяя трубку, которая изображена на рис. 9 и ясна без описаний. Она заменяет первую хлоркальциевую трубку и содержит определенное количество 0,1/n серной кислоты.

Газы, поступающие в трубку, отдают аммиак серной кислоте, а воду хлоркальцию и проходят через хлоркальциевую и натро-известковую трубки. Прибавка в весе обоих первых трубок равняется сумме воды и аммиака. Количество последнего определяется обратным титрованием излишка кислоты, а вычитанием определяют количество воды.

в) В соединениях, содержащих серу.

При наличии серы в веществах, подлежащих анализу, требуется также произвести небольшое изменение в выполнении анализа, иначе большая часть серы была бы удержана катализатором, меньшая же часть выделялась бы в форме водорода и поглотилась бы натронной известью, что увеличило бы содержание кислорода.

Сероводород воспринимается тонко распределенным никелем при не слишком высокой температуре. Для достижения этого включают позади азбестного ящика, в котором нагревается кварцевая трубка, другой, но меньший ящик (длиной в 10 см.) и нагревают его до 150°. Кварцевая трубка соответственной длины проходит через оба ящика и заполняется никельным азбестом, как это показано на рис. 10.

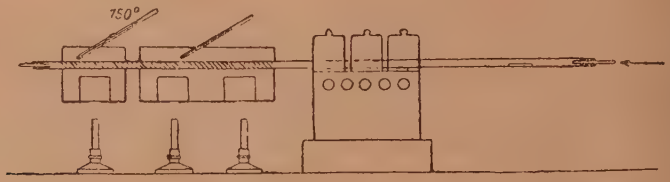

Рис. 10.

Во всем остальном определение происходит вышеуказанным образом, катализатор в присутствии серы портится очень скоро. Однако, анализы в ограниченном количестве производятся при этом без всяких затруднений.

г) В соединениях, содержащих хлор, бром и иод.

При гидрировании названные галлоиды частью удерживаются катализатором: иод больше, хлор меньше всего. Та часть галлоидов, которая не связалась с ним, выделяется в виде галлоидо-водорода, отчего вес натронно-кальциевой трубки на много увеличивается. Чем ниже температура, тем галлоиды лучше соединяются с никелем. Чтобы этому посодействовать, ставят позади большого азбестного ящика еще один ящик меньшего размера, такой же самый, как и при анализах серу-содержащих веществ, и нагревают его до 120°. Никельный азбест находится в кварцевой трубке, в той части, которая расположена в маленьком ящике.

Когда анализ близится к концу, бывает, что из трубок удаляются небольшие количества галлоидо-водорода. Чтобы избежать этого, вместо обыкновенной хлоркальциевой трубки применяют трубку, изображенную на рис. 9. В данном случае она не содержит серной кислоты, но определенное количество раствора серебряной соли. Так как азотно-кислое серебро всегда содержит следы свободной азотной кислоты, которая может быть отогнана проходящими газами, то обычно берут серно-кислое серебро. Так как эта соль мало растворима в воде, то трубка должна быть достаточно велика и содержать достаточное количество соли. На левой стороне трубки находится хлоркальций, который лежит на ватной прослойке. Позади этой трубки включается еще одна хлоркальциевая и натронно-известковая трубка.

При ведении гидрирования по принятому способу незначительные количества галлоидо-водорода удерживаются раствором серебряных сульфатов. Увеличение веса обеих первых *U*-трубок зависит от воды и от галлоидо-водородной кислоты, количество которой определяется титрованием излишка серебряного сульфата раствором роданистого калия, а количество воды—вычитанием. Результаты точны даже при хлор-аниле, который содержит 57,4 v H. Cl. Некоторые галлоидо-производные ароматического ряда сильно сопротивляются полному гидрированию; в этом случае необходимо довести нагревание до 420°.

д) В веществах со многими мешающими составными частями.

Если вещество содержит два или три элемента, требующие особой заботливости, имеется способ сделать анализ возможным. В таких случаях применяют оба азбестовых ящика. Больший ящик нагревается до 420°, меньший же нагревается до температуры, требуемой обстоятельствами. При одновременном присутствии серы и азота нагревают меньший ящик до 150° и употребляют *U*-трубку с разбавленной серной кислотой. Сера полностью удерживается никелем. аммиак абсорбируется серной кислотой и может быть определен обратным титрованием.

При наличии в веществе рядом с серой еще хлора, брома и иода, употребляют *U*-трубку с серебряным сульфатом и нагревают маленький ящик до 120°. Сера поглощается катализатором совершенно. Галлоиды поглощаются или полностью, или большею частью. Галлоидо-водород, который уходит из трубки, абсорбируется серебряным сульфатом и может быть определен обратным титрованием роданистым калием. Если вещество одновременно содержит азот вместе с хлором, бромом и иодом, то употребляют *U*-трубку с серебряным сульфатом, добавляя к нему достаточное для связывания аммиака количество серной кислоты.

Обратное титрование избытка серебра производится роданистым калием (но не роданистым аммонием). Индикатором служит сульфат железа. После титрования помещают раствор в дестилляционную колбу, подщелачивают *KOH*. Аммиак отгоняют и титруют кислотой.

Увеличение веса обоих первых *U*-трубок обусловливается водой, аммиаком и галлоидо-водородом. После определения последних двух, количество воды устанавливается по разности. Таким же образом проводят анализ, когда в веществе одновременно присутствует сера, азот и хлор, бром или иод; сера полностью удерживается никелем и не мешает анализу.

Определение азота.

1. Посредством гидрирования.

а) Общие методы.

Если нагревать органическое соединение в присутствии тонко-измельченного никеля при температуре около 250° в струе водорода, то весь азот переводится в аммиак. Азот можно собрать и определить количество его посредством титрования кислотой. Никель готовят из окиси никеля или муравьино-кислого никеля посредством восстановления водородом при неслишком высокой температуре, однако ни ниже 250°, так как до такой температуры доводится нагревание при анализе. Водород должен быть хорошо очищен.

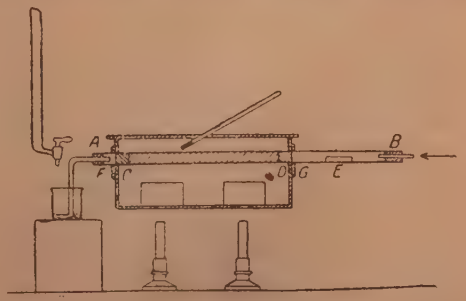

Рис. 11.

Для определения применяется аппарат, который изображен на рис. 11. *AB* труба из туго-плавкого иенского стекла (длиною 40 см. диам. 1,5 см.), которая по обоим сторонам закрыта пробуравленными резиновыми пробками. Через *B* вводится водород, очищенный посредством щелочного и кислого марганцевокислого калия. Его не нужно высушивать. Выделяющиеся газы направляются через изогнутую трубку у *A* в стакан, который находится под бюреткой с $^1/_{20}$n раствором кислоты. *C* и *B* представляют пробки из длинного волокнистого азбеста, которые замыкают катализатор. Катализатор состоит из смеси никеля и азбеста. Трубка находится в азбестном ящике, который уже был описан при определении кислорода. Нагревание производится двумя Бунзеновскими горелками, которые ставятся под обоими отверстиями в дне ящика.

В крышке ящика находится отверстие для удаления газов, образующихся в процессе горения. В ящике помещают термометр с делением до 300°. *E* представляет фарфоровую лодочку—*F* и *G*—рейтера, сделанные из азбестового картона.

Катализатор готовится смешением одной части коротко-волокнистого азбеста с двумя частями окиси никеля (продажный Ni_2O_3), или с четырьмя частями муравьино-кислого никеля. Смешение достигается лучше всего встряхиванием в широкогорлой склянке с притертой пробкой. При определении кислорода уже описано, каким образом производится наполнение трубки. Нагревают азбестный ящик до 250°, пропускают через трубку водород до полного восстановления никеля. Окись никеля становится сперва желтой и, наконец, темно-коричневой, в то время как муравьино-кислый никель дает только последний цвет. Приблизительно через час восстановление заканчивается и можно начать анализ.

В тугоплавкой трубке приготовляют небольшое количество никеля, восстановленного водородом при 250—350° из окиси или муравьино-кислого никеля. Никелю дают остыть в струе водорода и сохраняют его в хорошо закрывающейся пробирке с притертой пробкой. Спустя некоторое время, никель больше не является пирофорным.

Анализ азотсодержащих веществ (мы рассматриваем пока только соединения, которые кроме *C, H, O* и *N* не содержат других элементов) осуществляется следующим образом: взвешивают, приблизительно 50 мгр. тонко размельченного вещества, смешивают его хорошо с 1 до 2 гр. восстановленного никеля и помещают эту смесь в лодочку, которая вводится в трубку в указанное на рисунке место. Водородной струе дают скорость двух пузырьков в секунду и вливают в стакан столько воды, чтобы коленная трубка была в нее погружена. Чем меньшее количество жидкости, тем титрование точнее. Вода окрашивается в желтый цвет одною каплею метилоранжа, отмечают деление бюретки, наполненной $^1/_{20}n$ кислоты и впускают одну каплю в сосуд, так что индикатор окрашивается в красный цвет. Затем нагревают лодочку Бунзеновской горелкой. Это производится с большой осторожностью, так как слишком быстрое нагревание вызывает неудачу в анализе. Вначале нагревают небольшим пламенем трубку между лодочкой и пробкой *B*. Затем медленно передвигают горелку по направлению к лодочке. Если между лодочкой и катализатором начинает образовываться возгон или конденсат, то его не следует удалять нагреванием, так как в силу слишком быстрого газообразования могло бы не хватить количества водорода, необходимого для гидрирования.

Нагревание водорода и отделившегося вещества должно проходить спокойно и осторожно. Нагревание должно производиться так, чтобы анализ закончился бы в час времени и отнюдь не скорей. Только при анализе легко взрывчатых веществ (три-нитро-толуол и подоб.) можно для проведения вещества под катализатором продлить анализ $1^1/_2$—2 часа.

Наличность образовавшегося позади катализатора сублимата является доказательством, что нагревание производилось слишком быстро; гидрирование получилось не полное и тогда находят слишком пониженные числа дла азота. Если вода конденсируется позади катализатора, то ее следует удалить нагреванием, так как она может удержать в себе растворенный аммиак. После того, как лодочка слабо нагрелась, можно ее нагревать сильнее и наконец горелку ставят непосредственно под лодочкой.

Вскоре после начала нагревания уже можно наблюдать образование аммиака по изменению цвета Methyl orange. Прибавляя каплями из бюретки кислоту, заботятся, чтобы цвет не изменился в желтый. При этом следует избегать слишком большого избытка кислоты, что отразилось бы отсутствием изменения цвета индикатора. Изменение же цвета индикатора является весьма важным указателем для законченного анализа. Когда этот момент уловлен, отмечают данные на бюретке и производят обратное титрование небольшого избытка кислоты $^1/_{20}n$ раствором соды. Таким образом определяют количество аммиака, а также и содержание азота, находящихся в веществе.

После окончания анализа вынимают лодочку из трубки и аппаратом можно производить следующий анализ. Со временем никель становится менее активным, так как на нем осаждается уголь. Одним наполнением можно произвести 5 анализов. После прокаливания и восстановления никель в лодочке становится вновь годным для употребления. Никельный азбест регенерируется подобным же образом. Этот метод годен для всех азотистых соединений, за исключением тех взрывчатых, которые несмотря на то, что они смешаны с большим количеством никеля, даже при осторожном нагревании всетаки взрывают. Но такие соединения представляют исключения, так как три-нитро-толуол, три-нитро-мезитилен и три-нитробензол указанным образом все же без затруднения можно подвергать анализу.

Единственные вещества, которые дают неправильные результаты суть: каменный уголь, бурый уголь и кокс. В этих веществах можно простым образом определить количество азота, если работать по предписанию, которое указано в главе *б*. При наличии в веществе серы или галлоидов, необходимо произвести небольшое изменение в наполнении трубки. Слой никельного азбеста укорачивают на несколько см. в длине и вместо него вводится в трубку со стороны бюретки небольшое количество натронной извести. В образовавшихся газах нет даже и следа серы или галлоида.

В указанном случае катализатором пользуются только один раз. Посредством накаливания и редукции его нельзя регенерировать, так как серу и галлоиды нельзя будет полностью удалить. Хорошей иенской трубкой можно пользоваться несколько раз, конечно, срок ее действия много короче кварцевой трубки. Способ тидрирования годится для качественного определения вещества на содержание в нем азота; для этой цели коленную трубку, находящуюся на конце аппарата, замещают короткой прямой трубкой и держат перед ней влажный кусок красной лакмусовой бумаги, которая при наличии в веществе 0,01 мгр. азота синеет.

б) Специальный метод для каменного угля, кокса и белковых соединений.

Выше было указано, что азот, находящийся в каменном угле и подобных ему веществах, нельзя определить обыкновенным методом гидрирования. Если вещество превращено в чрезвычайно мелкий порошок и смешано с большим количеством никеля, то всегда получают около половины азота, который обычно определяется Кьельдалевским методом; остаток азота всегда остается в коксе. Этот азот можно простым способом перевести в аммиак, что достигается накаливанием вещества во влажной струе водорода, предварительно смешав его с содой. Углерод взаимодействует с расплавленной содой, особенно легко в присутствии водяного пара.

$$C + Na_2CO_3 + H_2O = 2CO + 2NaOH.$$

Азот, который был связан с углеродом, переводится в цианистый натрий, разлагающийся в струе влажного водорода с образованием аммиака и муравьинокислого натрия, которые под влиянием высокой температуры продолжают разлагаться

$$NaCN + 2H_2O = NH_3 + HCOONa.$$

Перевод цианида в аммиак всегда проходит количественно. В этом можно убедиться нагреванием известного количества цианистого калия во влажной струе водорода. При этом получается вычисленное количество аммиака.

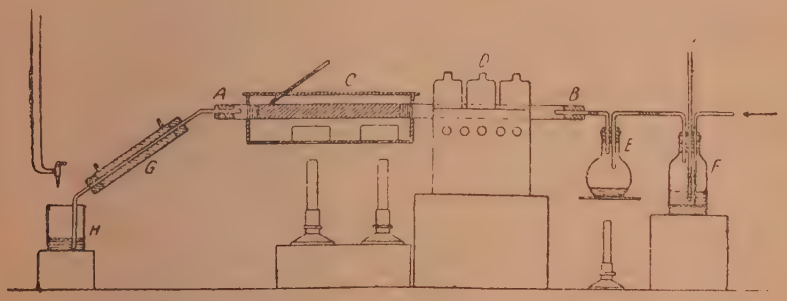

Рис. 12.

Для определения применяют аппарат, изображенный на рис. 12. *AB* —кварцевая трубка (длиною в 60 см., диам. 1,2—1,5 см., толщина стенки 0,15 см.), из непрозрачного кварца, так как прозрачный кварц дорог и в данном случае не является необходимым. Левая часть трубки, где лежит никелевый азбест, находится в азбестовом ящике *C*, который нагревается до температуры 350°. Правая часть трубки лежит в Флетчеровской печке *D* с 5-тью горелками. *E*—маленькая колба с водой, а *F* предохранительное приспособление для избежания обратного подъема газов, могущего возникнуть в момент, когда в кварцевой трубке, вследствие образования пара, давление становится больше; тут находится ртуть и вода. *G* холодильник и *H* сосуд с водой, окрашенной каплей метилоранжа в желтый цвет. Над ним находится бюретка с $^1/_{100}n$ раствором соляной кислоты. Трубочка в пробке *B* из кварца, а не из стекла во избежание трескания.

Отвешивают 100 мгр. чрезвычайно тонко измельченного каменного угля и смешивают его с семикратным количеством безводной соды. Эту смесь помещают в лодочку из красной меди (длиною в 4 см., вышиной и шириной в 0,6 см.). Чтобы уберечь кварцевую трубку от брызг расплавленной соды, вдвигают лодочку в маленький медный цилиндр длиною в 5 см, который ставят в кварцевую трубу, в середину Флетчеровской печки, затем направляют очищенный водород в аппарат (два пузырька в секунду) и зажигают Флетчеровскую печку и горелку под колбою. Предварительно нагревают азбестовый ящик на 350°.

Вода в колбе не должна кипеть, так как иначе в кварцевую трубку поступило бы слишком много пара. Температуру удерживают на точке кипения. Отмечают высоту жидкости в бюретке и окрашивают потом содержимое стакана двумя каплями кислоты в красный цвет. Вскоре после зажжения печки начинает выделяться аммиак, который проявляется изменением метилоранжа. Осторожным прибавлением кислоты получают слабокислую реакцию. Таким образом, можно следить за образованием аммиака и видеть конец реакции. При каменном угле реакция кончается в 30 минут, при коксе в 40 минут.

Незначительный избыток кислоты титруется $^1/_{100}n$ раствором соды. Количество азота вычисляют из количества полученного аммиака. Таким же образом можно исследовать содержащие белок вещества, как: муку, казеин, клей, желатин и др. На проведение этого анализа уходит меньше времени, чем при анализе с каменным углем и его можно закончить в 20 мин. Полученные результаты хорошо совпадают. Они немного выше результатов, полученных по методу Кьельдаля. Разница иногда доходит до 10vH (относительно). Упомянем здесь о работе Fleury и Levaltier [1]), в которой доказывается, что метод Кьельдаля дает иногда слишком маленькие

[1]) Bulletin Soc. Chim. 1925. S. 330.

результаты, что отчасти вызывается улетучиванием газообразного азота. Когда анализ закончен, пламя тушится и медный цилиндр извлекается крючком из трубки. Аппарат тот же час готов для следующего анализа.

При исследовании веществ, которые можно тонко измельчить, этот анализ может быть упрощен тем, что соду заменяют углекислым барием. Если позаботиться о тщательном смешении, то углерод окисляется полностью. Преимущество состоит в том, что нечего опасаться разбрызгивания, и поэтому не нужно покрывать лодочку цилиндром. Можно пользоваться обыкновенной фарфоровой лодочкой, так как она не подвергается влиянию барита. Каменный уголь очень хорошо анализировать указанным способом. На 100 мгр. угля берут 1,5 гр. $BaCO_3$.

2. Сжиганием.

Для определения азота в органических соединениях можно использовать большую окислительную способность MnO_2. Вещество нагревается в струе углекислоты; образовавшиеся пары пропускаются над нагретым до 400—450° MnO_2 и азот, как и при методе Dumas, собирается над крепкою щелочью и измеряется. Для образования угольной кислоты употребляют трубку из огнеупорного стекла, наполненную $NaHCO_3$, которая соединена со сжигательной трубкой при A на рисунке 1 (стран. 544) и занимает место промывательных склянок. Для получения равномерной струи углекислоты, вдвигают в маленькую асбестовую печку трубку, наполненную $NaHCO_3$, так же, как и в сжигательную трубку. Асбестная печка имеет на дне отверстие, под которым ставят маленькую Бунзеновскую горелку, чтобы достигнуть 100° нагревания, что обеспечивает равномерное газообразование. Для сушки газа включают трубку с хлорокальцием между трубкой и bicarbonat'ом и сжигательной трубкой. Имея в виду, что MnO_2 при 400° отдает небольшое количество кислорода, что увеличило бы количество азота при собирании его азотометром, следует принять еще одну меру предосторожности. Для этого вводят в трубку, находящуюся за печкой подле K, слой медных стружек длиною в несколько см. и замыкают их асбестовой пробкой. Во время анализа нагревают эту часть трубки до слабо красного каления посредством горелки Теклю. Медь адсорбирует кислород, между тем, как образовавшаяся окись азота разрушается. Одна медная спираль была бы недостаточна.

Для определения азота употребляют особую трубку из непрозрачного кварца, 32 см. длиною и 0,8 см. в диаметре. Наполнение производится как при определении углерода и водорода, прибавляются только еще упомянутые медные стружки. У конца сжигательной трубки включен азотометр, емкостью в 25 см., который наполнен 50%-ным едким калием. Нелетучие соединения смешиваются с чистым MnO_2, прежде, чем их вводят в лодочку. Затем пропускают струю углекислоты и через некоторое время удостоверяются, вытеснен ли из трубки весь воздух. Как только вытеснен весь воздух, можно начать сжигание. При наличии серы или галлоидов должны быть предприняты изменения, указанные на стр. 545 и дальше.

Определение серы.

1. Гидрированием.

Серу какого нибудь органического соединения легко перевести в сероводород нагреванием ее в струе водорода при наличии мелко раздробленной платины. Сероводород может быть уловлен щелочью и иодометрически определен. Если количество серы очень мало, то употребляют колориметрический способ определения,

Аппарат, который служит для анализа, состоит из прозрачной кварцевой трубки AB (длиною в 40 см., диам. в 1 см. с толщиной стенки в 0,1 см.). Между C и D находится платинированный асбест [1]), который служит катализатором. Эта часть трубки нагревается Флетчеровской печкой. Поглотительный аппарат E содержит стеклянные бусы и небольшое количество разбавленного едкого натрия. Здесь улавливается сероводород. Вещество в трубку вводится в фарфоровой лодочке. При жидкостях, кипящих при низкой температуре, вместо этого берется маленькая стеклянная трубка с капиллярным концом.

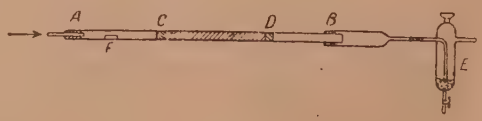

Рис. 13.

Перед началом определения через трубку пропускается углекислота, чтобы вытеснить оттуда воздух; углекислота вытесняется водородом. При неисполнении этого предписания может произойти взрыв. В поглотительную трубку вводится столько разбавленной щелочи, чтобы она как раз покрывала стеклянные бусы. Лодочка быстро вдвигается в трубку, чтобы при этом избежать проникновения большого количества воздуха. Току водорода дается скорость двух

[1]) Платинированный асбест готовится таким образом: коротко волокнистый асбест пропитывается 5%-ым раствором платино-хлорно-водородной кислоты, высушивается и потом прокаливается.

пузырьков в секунду. Водород должен быть очищен кислыми и щелочным раствором марганцевокислого калия. Катализатор посредством Флетчеровской печки доводится до слабого красного каления и тогда можно приступить к превращению вещества в газообразное состояние. Для этого маленьким пламенем нагревают трубку между *A* и лодочкой и передвигают медленно горелку направо. Способ нагревания зависит от летучести вещества. Слишком быстрое нагревание вызывает неполное гидрирование. Для превращения 20—30 мгр. вещества в газообразное состояние, нужно 20—30 мин. Если взяты вещества, которые сильно обугливаются, то целесообразно смешать их с $^1/_2$ гр. платин. черни. Масса остается тогда пористой и способствует образованию сероводорода. Платиновую чернь можно каждый раз использовать снова.

После окончания гидрирования сливают содержимое поглотительной трубки в не слишком большой избыток $^1/_{20}$n раствора иода, содержавшего достаточное количество кислоты, чтобы реакция осталась кислой. Потом, споласкивают дважды водой, не содержащей воздуха. Избыток иода оттитрировывается тиосульфитом и количество серы вычисляется по уравнению:

$$H_2S + 2J = 2H_2J + S.$$

Подобным образом находят результаты, которые на несколько сотых или десятых процента больше, чем следует. Это в особенности может случиться при анализе нефти. Так как количество серы всегда мало, то ошибка здесь играет большую роль. Объяснение этому следует искать в образовании весьма незначительного количества ненасыщенных соединений, которые абсорбируют иод. Если полученный раствор сульфита заменить солью кадмия, подкислить уксусной кислотой, затем отфильтровать осажденный сульфит кадмия, промыть водой, протитровать иодом с прибавлением соляной кислоты, то получают правильный результат.

Когда приходится работать с небольшим количеством серы, для абсорбции сероводорода, выгоднее пользоваться колбой, изображенной на рис. 14. В колбу вводится несколько кб. см. раствора сульфата кадмия и натронной щелочи. После гидрирования подкисляют уксусной кислотой и фильтруют через азбестную прослойку, которую после промывки вставляют в колбу. После прибавления соляной кислоты в этой колбе производят титрование.

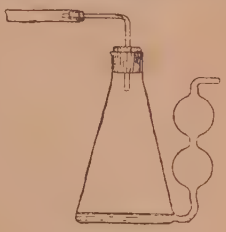

Рис. 14.

Во время гидрирования осаждается углерод на катализаторе и на стенке трубки. Его удаляют накаливанием в струе воздуха, предварительно заменив в трубке водород на угольную кислоту. Трубка после этого сейчас же может быть употреблена для нового анализа. При анализе по вышеуказанному предписанию органических соединений, содержащих металл, сера остается в золе, в силу этого получается слишком малый результат. Однако же, при некотором изменении в способе проведения анализа, а именно посредством прибавления небольшого количества буры, можно серу извлечь из золы. Вначале вещество нагревают обыкновенным способом четверть часа без буры. Затем дают веществу остыть, вынимают лодочку из трубки и снова ее нагревают, поместив в нее небольшое количество буры. Вся сера удерживается как сульфит в щелочи. Если лодочка достаточно велика, то можно уже с самого начала прибавить буру. Надо, однако, помнить, что бура при нагревании сильно пучится.

Если в веществе находится так мало серы, что пользоваться титрометрическим методом нельзя, то можно пользоваться колориметрическим методом. Этот метод покоится на окрашивании в коричневый цвет раствором свинцово-кислого калия, даже малых количеств сульфита. Гидрирование проводится обычно. Как только гидрирование закончено, содержимое поглотительного сосуда перемещают в колбообразную мензурку на 50 см. Споласкивают поглотительный сосуд прокипяченой водой и наполняют мензурку водой до метки. Жидкость в сосуде перемешивается, избегая слишком большого соприкосновения с воздухом. Сливают содержимое в бюретку. Внизу подставляют колориметрический сосуд, второй сосуд ставят под другой бюреткой, содержащей сильно разбавленный раствор сернисто-кислого натрия известной концентрации. В оба колориметрические стакана прибавляют несколько кб. см. раствора свинцовокислого калия, который приготовляют добавлением к раствору уксуснокислого свинца столько едкого калия, чтобы получился прозрачный раствор. Теперь вливают в стакан такое количество известного раствора, чтобы образовалась легкая окраска, и приливают в другой стакан такое количество исследуемой жидкости, чтобы окраска в обоих стаканах при наблюдении сверху была бы одинакова. Сравнение цветов облегчается при работе на маленьком столе, покрытом зеркальным стеклом с вращающимся белым экраном. Рис. 15 указывает его продольный и поперечный разрез.

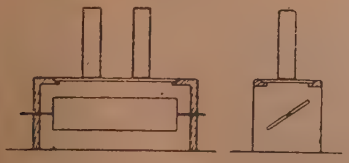

Рис. 15.

Эту манипуляцию повторяют несколько раз и вычисляют при помощи сравнения израсходованного из обоих бюреток количества жидкости крепость известного раствора. При некотором навыке удается неизбежную погрешность свести к минимуму, в особенности, если сравнивать совершенно светлые цвета (в каждом стакане около 0,05 мгр. серы).

Необходимо соблюдать большую осторожность в сохранении стандартных растворов сульфита, чтобы титр втечение более долгого времени оставался постоянным. Необходимо

избегать соприкосновения с воздухом, вызывающим окисление. Этого достигают, применяя аппарат, изображенный на рис. 16. В этом аппарате раствор соприкасается лишь с азотом. В 4-хлитровой склянке A и в дрекселе E находится щелочный раствор пирогаллола. Если закрыть винтовой зажим у G, то в обоих бутылках по истечении некоторого времени кислород исчезает. В бутылку B кладут 3,5 гр. кристаллического сернистокислого натрия, наполняют ее почти до верху кипяченой водой, доливают сверху свободное от кислоты льняное масло, пока бутылка совершенно не наполнится, и помешивают жидкость вертикальной мешалкой, пока раствор не станет однородным. Затем аппарат приводится снова в тот же порядок, как это указано на рис. 16.

При открытии крана C наполняется пипетка D, вмещающая между делениями 5 кб. см. Открывая зажим F выпускают 5 кб. см., которые принимаются в мерную колбу, емкостью в 50 кб. см. Затем, колба наполняется до метки свободной от воздуха водой. Этот разбавленный раствор сливается в стакан, быстро перемешивается и переливается в бюретку. Титр стандартного раствора в сосуде B может быть определен различными способами. Проще всего это делается двумя следующими методами: 1. Выпускают 50 кб. см. в иодистый раствор, подкисленный с избытком и оттитровывают тиосульфатом; потом разлагают 50 кб. см. небольшим количеством раствора хлористого кадмия, отфильтровывают сернистокислый кадмий и определяют в подкисленном фильтрате израсходованное количество иода. Разница обоих результатов указывает на количество иода, которое потребовалось для окисления. 2. Растворяют в воде 160 мгр. уксуснокислого свинца, добавляют едкий калий до тех пор, пока раствор не станет прозрачным, и разбавляют до 1 литра. Этим раствором, 1 кб. см. которого содержит 0,1 мгр. свинца, наполняют бюретку. Потом смешивают 10 кб. см. стандартного раствора с 90 кб. см. прокипяченной воды и наполняют этим раствором вторую бюретку. В каждый из двух колориметрических стаканов наливают небольшое количество этого раствора; в первый стакан наливают 5 кб. см., во второй—около 6 кб. см. Из первой бюретки выпускают по каплям разбавленный раствор свинца в стакан с 5 кб. см. раствора сульфита, до тех пор пока цвет перестанет изменяться. Весь сульфит переходит в коллоидальный сульфит свинца. После этого пускают по каплям разведенный раствор свинца в другой стакан, пока цвет в обоих стаканах не станет одинаковым. Тогда оба стакана содержат по одинаковому количеству сульфита-свинца. Так как количество свинца здесь известно, то можно вычислить и количество серы. Само собою понятно, что и здесь нужно брать средний результат, полученный из нескольких определений. Большая экономия труда получилась бы при проведении колориметрического определения таким образом, что неизвестный раствор сульфита приливали бы к раствору свинцовокислого калия и для сравнения свинцовый раствор с определенным титром к раствору сульфита. Однако, результаты получились бы неточные, так как окраска обоих коллоидальных свинцовых растворов, полученных различными способами, не была бы одинакова.

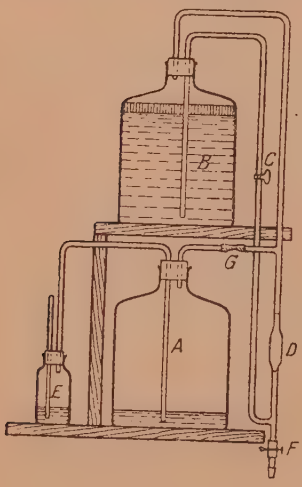

Рис. 16.

Колориметрическим определением можно пользоваться в двух случаях: во-первых, если имеется в распоряжении малое количество вещества и, во-вторых, при анализах вещества с малым содержанием серы. Точность результатов в первую очередь зависит от ошибки, получаемой при колориметрировании; при некотором навыке эта ошибка может быть сведена до 4—5%. Если для анализа вещества, приблизительно, с 15% отвешивают 1 мгр., то получают 0,15 SO_3, что хватает на 3 колориметрических определения. Ошибка тогда не будет больше нескольких единиц в первом десятичном знаке.

Большой практический интерес представляет колориметрическое определение очень малых количеств серы в светильном газе и нефти. В светильном газе сера определяется таким образом: 1 литр газа пропускается втечение 15 минут через кварцевую трубку с раскаленным катализатором. Водород не нужен, так как он в достаточном количестве содержится в газе. Инженер К. Ф. Тромп подобно описал аппарат [1]), применяемый при гидрировании на Утрехтовой газовой фабрике. Он дал также метод приготовления воды, не содержавшей воздуха, при помощи белого фосфора. Метод этот проще кипячения воды. Для нефти, бензина, легкого смазочного масла метод гидрирования дает хорошие результаты. Тяжелое масло и асфальт дают слишком низкий результат, так как некоторое количество серы остается связаной с углем. Достаточна навеска в 50 мгр. Для легких масел применяют стеклянную трубочку с капилярным концом вместо фарфоровой чашечки. Превращение в газы заканчивается втечение получаса. Если масло содержит серы больше 1%, то можно вместо колориметрического способа применять иодометрическое титрование. Тогда берут сильно разбавленный раствор иода и употребляют поглощающую колбу, которая указана на рис. 14.

[1]) Het Gas 1924. S. 227.

Для анализа каменного угля метод гидрирования не вполне надежен; иногда получают правильные результаты, часто же они бывают слишком низкими. Причина этого заключается в том, что уголь удерживает в себе серу. Прибавление буры не всегда достигает цели. Все же можно получить правильные результаты, если смешать каменный уголь с небольшим количеством соды, и, после нагревания в токе водорода, включать с предосторожностью дрексель с концентрированной соляной кислотой. Сульфит натрия разлагается газообразной соляной кислотой. Проходит, однако, продолжительное время, пока сера будет выделена. Для доказательства присутствия серы в органических соединениях можно также пользоваться гидрированием. Выделяющийся из кварцевой трубки газ пропускают через небольшое количество раствора свинцово-кислого калия. Уже 0,01 мгр. серы дает отчетливую коричневую окраску.

2. *Сжиганием*

(в нефти и нефтяных продуктах).

Сжигают масло в раскаленной кварцевой трубке, через которую просасывается сильный ток воздуха. Сера переходит в SO_2, поглощаемое раствором перекиси водорода. Образовавшаяся серная кислота определяется титрованием каким нибудь основанием. Для ускорения сжигания можно положить в трубку несколько кусочков, кварца, которые являются катализатором.

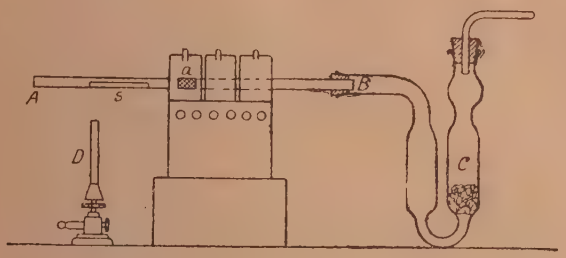

Рис. 17.

Рис. 17 представляет устройство аппарата *AB*, состоящего из трубки длиною в 40—50 см. из прозрачного кварца с диаметром в 1 см. Часть трубки длиною в 15 см. нагревают в печи Флетчера. В нагреваемой части трубки находится слой в 2 см. кусочков кварца. Чтобы не уменьшить пространство для сжигания большого количества кварца не берут. У *B* трубка соединяется с поглощающим аппаратом, содержащим 40 кб. см. $3^0/_0$-го раствора перекиси водорода, кислотность которого определяется предварительно титрованием. Перед трубкой включается аналогичный аппарат, наполненный частично $10^0/_0$ раствором NaOH для поглощения кислых паров. Если в воздухе находится аммиак, то впереди включается еще один дрексель с разбавленной серной кислотой. *C* соединяется с воздушным насосом производительностью 1—2 лт. воздуха в минуту. Такая большая скорость нужна для того, чтобы избежать неполного сгорания.

Зажигают горелки в печи и, после того, как она раскалилась, в трубку вдвигают фарфоровую лодочку на расстоянии 3 см. от печи. Величина навески зависит от содержания серы в масле. Для масел, содержащих несколько процентов серы, достаточно 50—100 мгр. При маслах, содержащих несколько десятых процентов серы, берут, приблизительно, 400 мгр. Немедленно после введения пробы привключают к трубке промывной аппарат. При помощи горелки *B* масло медленно выпаривается из лодочки. Величина пламени зависит от летучести масла. При газовых маслах берут пламя высотой в 2—3 см., в то время как при тяжелых маслах нагревают полным пламенем. Нужно заботиться, чтобы масло находилось между горелкой и печкой, при осторожном передвигании горелки вправо, это особенно важно. Часто масло воспламеняется в лодочке, вследствие чего оно быстро сгорает. В этом случае нужно следить за скоростью воздуха, чтобы по возможности избежать образования сажи. Если масло загорелось, удаляют горелку и ставят последнюю под лодочку лишь тогда, когда пламя потухло. В общем горение масла является полезным, так как этим ускоряется анализ. Образование небольшого количества сажи не вредит, так как вся сера всетаки сгорает в SO_2.

При быстром испарении масла и слишком ограниченном притоке воздуха может случиться, что в левом колене *U*-образной трубки появится белый туман, тогда нужно прервать нагревание и увеличить скорость воздуха. Следы белого тумана в правом колене *U*-образной трубки не оказывают влияния на анализ. При сжигании тяжелых масел и асфальта иногда увлекаются частицы угля быстрым течением воздуха. Чтобы избежать проникновения несгоревших частиц, необходимо кварцевые кусочки уложить более плотно. При сжигании асфальта после того, как он превратился в уголь, можно уменьшить скорость прохождения газов. Когда сгорание закончено, снимают поглощающий аппарат, и определяют образовавшуюся серную кислоту титрованием $^1/_{40}n$ раствором соды. Этот раствор соды приготовляется растворением 1,325 гр. чистой кальцинированной соды в литре воды.

Определение хлора, брома и иода.

1. Гидрированием.

Хлор, бром и иод могут быть определены в органических соединениях простым гидрированием. Метод, дающий хорошие результаты при соединениях, содержащих серу, не может быть применен здесь без изменения, так как вещество полностью не разлагается и вследствие этого получаются слишком низкие результаты. Примешивание аммиака к водороду устраняет этот недостаток. Гидрирование идет в этом случае количественно и поэтому твердый катализатор в виде платинированного азбеста является излишним. Подобный катализатор был бы даже вредным, так как аммиак в присутствии раскаленной массы диссоциирует на водород и азот.

Аппарат, служащий для анализа, состоит из прозрачной кварцевой трубки *AB*, длиною в 80 см. с диаметром в 1 см. На середине трубка нагревается до красного каления при помощи Флетчеровской печи с пятью горелками. Водород, применяемый для гидрирования, должен сначала быть очищен обычным образом. Потом его пропускают через дрексель, содержащий концентрированный раствор аммиака (уд. вес 0,9). Навеска вещества находится в фарфоровой лодочке *C*. Для жидкостей применяется маленькая стеклянная трубка с оттянутым острием.

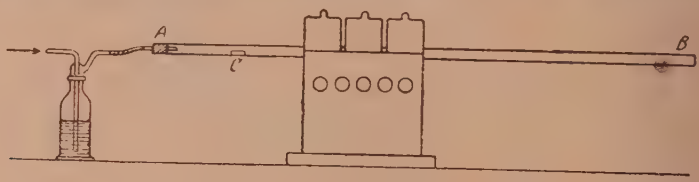

Рис. 18.

Для проведения анализа помещают лодочку на место, дают току водорода скорость двух пузырей в секунду и зажигают горелки. Затем нагревают трубку между *A* и *C* маленькой горелкой, передвигаемой затем для нагревания лодочки направо. Нагревание нужно регулировать в зависимости от летучести вещества. Для превращения навески вещества 20—50 мгр. в газ необходимо не менее 30 минут. Галлоид оседает на стенке трубки позади Флетчеровской печи в виде аммониевых соединений. То же явление имеет место и при иоде. Пары свободного иода, образования которых следовало бы ожидать при разложении иодистого водорода, при этом не видны. Это объясняется наличностью аммиака, который не только задерживает расщепление иодистого водорода, но и переводит свободный иод, находящийся в лодочке, в иодистый аммоний. Если работать по указанному предписанию, то тумана от галлоидных соединений аммиака не будет. Однако, нужно остерегаться нагревать возгон за печкой, так как тогда появился бы туман, который не удерживается даже ватной подушечкой, находящейся на конце трубки. В таком случае потеря была бы неизбежна.

По окончании гидрирования трубку споласкивают водой, после чего вода подкисляется уксусной кислотой и кипятится втечение нескольких минут, чтобы удалить следы синильной кислоты, образовавшейся во время гидрирования и находящейся в возгоне в виде цианистого аммония. Галлоид определяется обычным способом, проще всего титрованием $^1/_{20}$n раствором серебра по Фольгарду. При анализе взрывчатых веществ смешивают их с шестикратным количеством безводной щавелевой кислоты. При соединениях, содержащих металлы, после окончания гидрирования в лодочке находятся соединения металла с галлоидами. Последние должны быть отдельно определены.

L. Cohen [1]) предложил вкладывать в кварцевую трубку у *B* крепко сжатый смоченный водой азбест. Эта прослойка удерживает пары галлоидного аммиака и дает возможность вести скорее анализ и пользоваться более короткой трубкой (50 см. длины), что делает аппарат дешевле. Метод гидрирования и описанный в п. 2 метод сжигания могут также служить для доказательства галлоидов.

2. Сжиганием.

Метод основан на том, что окись железа разлагает органические галлоидные соединения при красном калении. Реакция протекает настолько энергично, что даже в токе углекислоты над раскаленной окисью железа было найдено, что большая часть галлоидов соединяется с железом. В струе воздуха превращение большинства веществ происходит полностью. Только некоторые производные хлора дают слишком низкие результаты. Поэтому для определения используют одновременно и действие аммиака. Этот газ разлагает при высокой температуре органические галлоидные соединения таким образом, что образуются галлоиды водорода. Если нагревать вещество в токе воздуха, содержащем аммиак, в присутствии раскаленной окиси железа, то происходит следующее: перед раскаленным катализатором образуется уже галлоидное

[1]) Chem. Weekbl. 1926 г., стр. 232.

соединение аммиака; не разложившаяся часть вещества разрушается катализатором с образованием галлоида и соединения галлоида с железом, в то время, как галлоидный амоний и излишек аммиака сгорает в окиси азота и свободный галлоид, который улавливается раствором сульфита натрия. Образовавшее соединение галлоида с железом экстрагируется.

Рис. 19 изображает этот аппарат, представляющий трубку *B* из прозрачного кварца длиной 40 см., диаметром 1 см., трубку *C* из такого же материала, согнутую в обратную сторону под тупым углом. Обе эти трубки так пригнаны одна к другой при помощи шлифов, что аппарат легко можно разъединить и нагреть отшлифованную часть, не боясь, что она лопнет при перегонке галлоидного железа и воды. *D* — колба с широким горлышком на 50 кб. см. В колбе находится 20 кб. см. смеси 5% раствора едкого натрия и сернистой кислоты. Горлышко колбы закупоривается продырявленной в двух местах резиновой пробкой. Трубка идет к аспиратору.

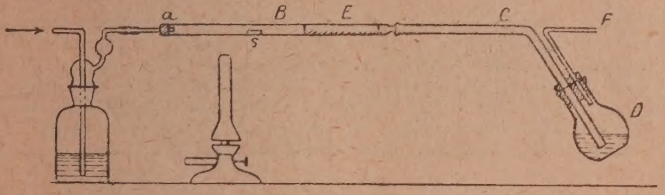

Рис. 19.

Часть *E*, где находится катализатор, нагревается в Флетчеровской печи (не показанной на рисунке) до красного каления. Впереди трубки находится дрексель *A*, содержащий концентрированный раствор аммиака (уд. в. 0,9). Катализатор состоит из чистой окиси железа, которую получают сжиганием чистой железной проволоки в кварцевой трубке, и затем ее измельчают. Трубку для сжигания наполняют этим порошком на протяжении 8 см. Окись железа можно было бы получить также и в трубке посредством сжигания сильно скрученной железной проволоки. Однако, этого не рекомендуется делать, так как опыт показывает, что трубка от этого становится ломкой.

Перед началом анализа нагревают катализатор при *E* до красного каления и пускают через аппарат струю воздуха со скоростью 3—4 пузырей в секунду. Колба *D* тогда еще пуста. Наблюдают, происходит ли сжигание аммиака в окись азота, на что указывает образование коричневых паров. При их появлении вводят в *D* абсорбционную жидкость. Вынимают пробку *a* и вдвигают фарфоровую лодочку *S* (при анализе жидкостей вдвигают стеклянную трубку) со взвешенным веществом на расстоянии 8 см. от раскаленного катализатора. Трубка тотчас же опять закрывается пробкой. Величина навески для получения точных результатов при титровании 0,1n раствором серебра, зависит от содержания галлоидов в веществе. Хлористых соединений отвешивают 50—100 мгр., бромистых соединений 100—150 мгр., иодистых соединений 120—200 мгр.

Под трубкой между лодочкой и пробкой ставят горелку с небольшим пламенем и передвигают медленно горелку вправо, пока все не улетучится. При анализе сильно взрывчатых веществ, как, напр., диазотированных ароматических соединений, вводят на левую сторону лодочки азбестовую прослойку, чтобы удержать возникновение туманов. В зоне накаливания образуется большею частью сублимат галлоидного аммония, который при более сильном нагревании улетучивается. Во время сжигания могут возникнуть следы тумана в колбе *D*. Тогда сжигание окончено. При образовании тумана, состоящего из галлоидного аммония или азотистокислого аммония, нет уверенности в достоверности полученных результатов. В таком случае рекомендуется отвесить небольшое количество вещества и медленно превращать его в газ. Когда все вещество прошло через катализатор, нагревают место соединений обоих трубок чтобы разложить могущий образоваться сублимат $FeCl_3$ и совершенно отогнать воду. Потом растворяют соединения выполаскивают изогнутую трубку в колбу *D*, подкисляют жидкость несколькими кб. см. крепкой азотной кислоты и титрируют раствором ляписа и роданистого аммония. Некоторые авторы рекомендуют удалять SO_2 посредством кипячения. В этом нет необходимости, если раствор достаточно сильно подкислен и титрование происходит тотчас же.

Определение мышьяка посредством гидрирования.

Ангидрид мышьяковой кислоты не восстанавливается при осторожном нагревании в токе водорода, он испаряется, не разлагаясь. Восстановление происходит, когда пропускают смесь из газообразного As_2O_3 с водородом через кварцевую трубку, нагретую до красного каления. В данном случае восстановление протекает даже количественно. Сернистые соединения мышьяка ведут себя аналогичным образом. Эта реакция является основой простого метода определения мышьяка в органических соединениях, которые при накаливании в токе водорода выделяют мышьяк.

Аппарат изображен на рис. 20 (стр. 558). *A* представляет прозрачную кварцевую трубку, длиною в 45 см., на которую надета пришлифованная трубка *B*. Фарфоровая лодочка *a* содержит

вещество, *b—c* слой чистого азбеста, который должен способствовать нагреванию газов, *e* представляет катушку платиновой жести, а *f* прослойку прокаленного длинно-волокнистого азбеста. Маленький колпак из азбестовой папки *d* (рис. справа изображает его вид спереди) охраняет шар в трубке *B* от чрезмерного нагревания. Применение платиновой жести служит для удерживания следов мышьяка. В раскаленном состоянии платина абсорбирует значительное количество мышьяка, которое она при накаливании на воздухе опять отдает. Прокладка азбеста *f* не должна оказывать газам слишком большого сопротивления, но должна быть настолько крепко сжата, чтобы удержать платиновую катушку, когда трубку *B* переводят в горизонтальное положение.

Для определения вдвигают лодочку со взвешенным веществом (50 до 100 мгр.) в трубку. Потом пропускают очищенный и высушенный водород (2 пузыря в секунду). После удаления воздуха раскаливают слой азбеста *b—c* при помощи Флетчеровской печи до красного каления, маленькая Бунзеновская горелка нагревает платиновую катушку *e* до темно-красного каления.

Сначала нагревают вещество слабо, потом сильнее, причем надо обратить внимание, чтобы оно не возгонялось в обратную сторону. Пары увлекаются водородом и восстанавливаются в зоне накаливания. Мышьяк отлагается черным зеркалом позади азбестового слоя. Через полчаса весь мышьяк бывает изгнан из навески в 100 мгр. Мышьяк перегоняется в предварительно взвешенную трубку *B*. Это осуществляется легко при нагревании пламенем соответствующей части трубки. Нагревание должно производиться с осторожностью, дабы избежать слишком бурного отдела паров мышьяка. Как только мышьяк соберется в шаре, его охлаждают.

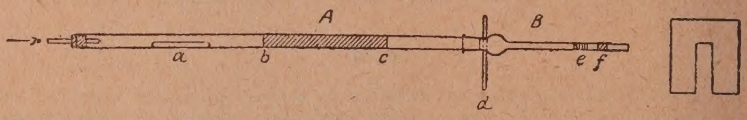

Рис. 20.

При сухой перегонке ароматических соединений в токе водорода часто образуются твердые углеводороды, в особенности нафталин, вследствие чего получаются слишком высокие результаты для мышьяка. Поэтому необходимо до взвешивания трубки *B* выполаскать ее 10 кб. см. легко-летучего бензина. Трубке придают горизонтальное положение и из промывалки вливают бензин в шар. Азбестовая прокладка удерживает платиновую жесть и препятствует увлечению освободившихся частичек мышьяка. Бензин удаляется струею сухого воздуха.

Полученные результаты очень точны. Часто при анализе химически чистых веществ находят вычисленное количество мышьяка. Если вещество содержит металлы, то способ определения должен быть изменен, так как металл удерживает часть мышьяка. Достаточно смешать вещество в лодочке с несколькими каплями разбавленной серной кислоты. Избыток кислоты не вредит, так как в зоне накаливания она восстанавливается водородом в H_2S. Метод восстановления является вполне пригодным для доказательства и определения малых количеств в органических соединениях.

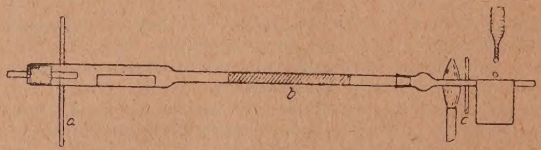

Рис. 21.

При работах с бо́льшим количеством вещества, чем это возможно в вышеописанном аппарате, применяют кварцевую трубку с бо́льшим диаметром (рис. 21). Диаметр левой части большой кварцевой трубки равняется 2,5 см. В нем имеется место для фарфоровой лодочки, в которую могут поместиться несколько грамм вещества. Азбестовый экран *a* предохраняет пробку от чрезмерного нагревания, *b* представляет слой азбеста. Маленькая пришлифованная трубка нагревается пламенем, как это указано на рисунке. Правая часть этой трубки охлаждается положенной на нее сверху маленьким кусочком фильтрованной бумажки, которая смачивается несколькими каплями воды. Азбестовый экран *c* находится между фильтровальной бумагой и пламенем.

Анализ проводится вышеописанным образом. Вначале вещество нагревают осторожно, для того, чтобы просушить его, а потом накаливают до красного каления. После того, как вода удалена, начинают охлаждать маленькую трубку. На охлажденном месте отлагается мышьяк в виде черного кольца. Количество определяется сравнением с мышьяковыми зеркалами известного веса. Если вес его равняется 1 мгр. или выше, то количество мышьяка определяется взвешиванием трубки до и после анализа. Для удаления мышьяка из трубки, последнюю нагревают в сильном токе водорода. Трубку никогда не следует накаливать в токе воздуха, так как образующийся As_2O_3 портит кварц.

После каждого анализа надо прокалить платиновую катушку в токе воздуха, причем она отдает обратно то незначительное количество мышьяка, которое было поглощено во время опыта. Не следует применять фарфоровые лодочки, у которых не цела эмаль, так как это может повлечь за собой потерю мышьяка.

Определение ртути посредством гидрирования.

Летучие соединения ртути (сульфит, хлорид, бромид, иодит) восстанавливаются, когда они в виде газов в смеси с водородом проходят над раскаленными твердыми веществами, как, напр., над азбестом. Восстановление идет гладко, в особенности при сульфитах. Эта реакция дает возможность определить ртуть в киновари простейшим образом. Применяемый для этой цели аппарат похож на аппарат, служащий для определения мышьяка (рис. 22).

На прозрачной кварцевой трубке, длиною 45 см., надета пришлифованная *U*-образная трубка, также из прозрачного кварца, в фарфоровой лодочке *a* находится вещество; *b*—с азбестовый слой. *D* экран из азбестового картона, предохраняющий шар *U*-трубки от нагревания. Перед началом анализа эта трубка взвешивается, а во время анализа охлаждается в чашке с водой. Когда лодочка с веществом (50—100 мгр.) помещена в трубку, пропускают

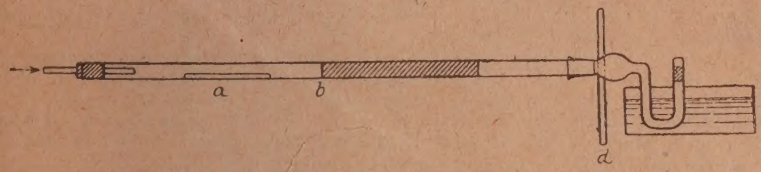

Рис. 22.

сухой чистый водород и накаливают азбестовый слой. *HgS* улетучиваются при осторожном нагревании лодочки. Ртуть осаждается в виде металлического налета позади азбестового слоя. Ртуть осторожно перегоняют в *U*-трубку нагреванием Бунзеновской горелкой. Увеличение веса этой трубки соответствует количеству металла. При галлоидных соединениях может случиться, что небольшое количество не будет восстановлено. При наличности таких соединений ртути, их предварительно переводят в сульфит, смешивая в лодочке с сернистым натрием, затем их смачивают несколькими каплями воды и сушат в водяной бане. Лодочку оборачивают цилиндром из фильтрованной бумаги, чтобы предохранить кварцевую трубку от небольших частиц щелочи, выделяющихся при накаливании. Уголь бумаги предохраняет трубку.

Определение ртути в органических соединениях производится подобным же образом. При наличности галлоидов в веществе их смешивают с небольшим количеством Na_2S (но можно восстановление вести в без Na_2S). При определении мышьяка мы упомянули, что при сухой перегонке могут образоваться твердые углеводороды, которые, будучи взвешены со ртутью, могли бы дать для *Hg* слишком высокие результаты, поэтому углеводороды должны быть удалены посредством промывания легколетучим бензином. Для этого перед началом анализа в правую часть *U*-трубки вводится маленькая азбестовая прослойка, взвешенная вместе с трубкой. После окончания анализа поворачивают *U*-трубку вместе с шаром вверх, промывают 10 кб. см. бензина, просушивают в токе воздуха. Азбестовая прослойка должна быть настолько плотной, чтобы могла задержать маленькие шарики ртути. Определение можно закончить в продолжении одного часа и получить очень точные результаты.

(Получена редакцией 20 августа 1929 г.)

Библиография.

Ю. Жвирблянский. *Варка, кристаллизация и получение белого сахара.* Издание популярной литературы по сахарной промышленности, предпринятое на основании постановления VIII с'езда профсоюза сахарников. Выпуск 8.

Популярная литература свеклосахарного производства пополнилась работой инж. Жвирблянского, посвященной процессам кристаллизации.

В рассматриваемой брошюре можно констатировать внимательную проработку и осторожную трактовку тех сведений, которыми техника сахарного производства располагает в указанной области. Однако, некоторые из положений, приводимых автором, не являются непреложными, несмотря на то, что они могут быть подкреплены ссылками на печатные труды авторитетных специалистов-сахарников. Мы полагаем, что вряд ли „благодаря брасмоскопу можно определить точно время каждой подкачки сиропа . . . без опасения растворить заведенный уже кристалл" (стр. 37); что зеленую патоку не следует брать „на последние две подкачки в вакуум-аппараты 1-го продукта" (стр. 63); что не следует при прямой поляризации сахарный раствор „обесцвечивать угольным порошком" (стр. 5). Мы полагаем также, что таблица Фрадисса, которой не так давно увлекались многие наши специалисты, должна быть окончательно развенчана, что по ней нельзя „для любой доброкачественности сахарного раствора найти коэффициент насыщения при данной температуре" (стр. 9).

Язык изложения в брошюре Ю. Жвирблянского вполне соответствует задачам популяризации: он прост и доступен. Почти все иллюстрации заботливо подобраны, ясны и наглядны. Нужно лишь отметить, что рисунок 33 оборудования центрофуги по способу М. Дегтяря следовало бы снабдить пояснительным текстом, а рис. 45—вакуум-аппарат с элементом Витковича—поперечным разрезом, без которого нельзя составить представления об этих элементах; прибор, изображенный на рис. 6, не соответствует надписи под ним.

На наш взгляд, брошюру Ю. Жвирблянского рационально было бы разбить на две: одну, предназначенную для аппаратчиков, другую—для вестонщиков. В этом случае стало бы возможным ввести в изложение больше производственных подробностей. Так, например, в разделе о вакуумметрах (стр. 16) аппаратчикам (и только им) было бы интересно найти описание обычных заводских „Пеликанов"; в перечне арматуры вакуум-аппарата (стр. 26) их интересовал бы воздушный вентиль (на конденсатор) и манипулирование с этим вентилем; им же была бы несомненно полезна подробная расшифровка фразы: „Твердость кристалла поддерживается в дальнейшем соответствующими условиями варки утфеля" (стр. 41).

Издана книга хорошо. Следует отметить лишь одну досадную опечатку на стр. 80 („получается зеленой патоки примерно 10% от всего сваренного утфеля").

З. и К.